ACADÉMIE DES SCIENCES

SÉANCE DU LUNDI 2 NOVEMBRE 1908.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE PICARD.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts** adresse ampliation du décret portant approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. *Ph. van Tieghem* pour occuper le poste de Secrétaire perpétuel pour les Sciences physiques, vacant par suite du décès de M. *Henri Becquerel.*

Il est donné lecture de ce décret.

Sur l'invitation de M. le Président, M. **Ph. van Tieghem** prend place au Bureau de l'Académie.

M. le **Président**, s'adressant à M. *Ph. van Tieghem,* s'exprime en ces termes :

Monsieur le Secrétaire perpétuel et cher Confrère,

Nous regrettons tous que M. le Président Bouchard, retenu par une légère indisposition, ne puisse lui-même vous installer dans vos nouvelles fonctions. Je suis certain que vous garderez un excellent souvenir de votre candidature au poste d'honneur où vient de vous élever la confiance de l'Académie. Dès que votre nom fut prononcé pour la succession de Henri Becquerel, un accord unanime s'établit immédiatement. Notre Compagnie ne pouvait faire un meilleur choix que celui de son vénéré doyen. Elle appréciait en vous le botaniste illustre à qui la Biologie végétale doit des découvertes

considérables, et elle était heureuse de rendre hommage à une vie consacrée tout entière à la science et à l'enseignement, loin d'agitations trop souvent stériles.

Permettez-moi de me souvenir que, il y a plus de trente ans, j'écoutais vos leçons à l'École Normale, émerveillé des horizons que vous ouvriez à vos auditeurs sur le monde vivant. Les années ont passé, mais vous avez toujours la même foi scientifique et la même ardeur au travail. Enfin, mon cher maître, votre haute personnalité morale nous est un sûr garant que, comme votre collègue M. Darboux dont je m'enorgueillis également d'avoir été l'élève, vous saurez remplir dans toute leur plénitude les délicates fonctions d'arbitre qui incombent souvent au Secrétaire perpétuel de l'Académie; aussi est-ce de tout cœur que je vous souhaite la bienvenue.

M. Ph. van Tieghem répond :

Monsieur le Président,
Mes chers Confrères,

En prenant aujourd'hui possession du siège éminent où vos suffrages unanimes m'ont appelé, j'ai tout d'abord le très agréable devoir de vous adresser à tous mes remercîments. Vous prier de faire bon accueil à la candidature de votre doyen, c'était déjà vous demander beaucoup; vous avez voulu pourtant me donner davantage. C'est qu'il y a aussi la manière. Pour me dire votre adhésion et me promettre votre suffrage, tous, vous avez trouvé des expressions, diverses assurément suivant les caractères et les tempéraments, mais toujours pleines, pour ma longue vie de travail d'une estime que sans doute elle ne mérite pas, et pour ma très modeste personne d'une affectueuse et chaude sympathie que je m'efforcerai de justifier. Venues du cœur, ces paroles m'ont été au cœur. Par elles, d'une période de candidature toujours quelque peu ingrate, vous avez su faire les journées les plus douces et les plus réconfortantes de ma vie scientifique; c'était vraiment à souhaiter d'être candidat perpétuel. Aussi est-ce de cela, surtout, que je vous remercie.

Depuis le départ, déjà si brusque, il y a seulement dix-huit mois, de notre illustre Berthelot, ce poste, qu'il a occupé 19 ans et dont il a grandement rehaussé l'éclat, a été frappé deux fois, et coup sur coup, par la mort. Ce fut d'abord Albert de Lapparent, disparu après moins d'une année d'exercice, sans avoir pu donner toute sa mesure, puis Henri Becquerel,

enlevé subitement après quelques semaines, sans avoir pu même, pour ainsi dire, entrer en fonctions. Cette double perte a été profondément ressentie par l'Académie, où elle a fait, où elle laisse et où elle laissera un vide irréparable.

Ne possédant, en effet, ni le rare talent d'exposition et de vulgarisation du premier, ni le génial esprit de recherche et de découverte du second, je ne saurais vous promettre de vous rendre tout ce qu'en eux vous avez perdu. Mais tout aussi bien qu'eux, peut-être, puisqu'il ne s'agit ici que d'ardeur au travail et de bonne volonté, je puis m'engager, comme je m'engage, à mettre au service de l'Académie, dans mes nouvelles fonctions, tout ce que je puis avoir d'activité et de dévouement.

Dans les efforts que j'aurai à faire pour les bien remplir, y étant si peu préparé, je serai puissamment aidé par mon excellent confrère M. Darboux, un ami de plus de quarante ans, qui ne me refusera pas, j'en suis sûr, les conseils dont j'aurai tant besoin et que son expérience des choses de l'Académie rend si précieux. Au cours des pénibles épreuves que le Bureau vient de traverser, sa belle intelligence et sa féconde activité ont suffi à toutes les tâches et fait face à toutes les responsabilités. Sans doute, cette charge si lourde est légère à ses robustes épaules, mais tout de même ne sera-t-il pas fâché, peut-être, si je lui en réclame ma juste part. Ensemble nous serons, comme il convient ici, le trait d'union, le ciment nécessaire entre les membres hétérogènes d'une Compagnie aussi différenciée que la nôtre et qui doit à cette grande diversité même la puissance de rayonnement qu'elle exerce dans toutes les directions de la Science, aussi bien à l'étranger que dans notre patrie.

M. **Darboux** prend ensuite la parole :

Monsieur le Président,

Vous rappeliez tout à l'heure que vous aviez eu la bonne fortune d'être, à l'École Normale, un des élèves de M. Ph. van Tieghem : j'ai eu aussi l'honneur et le plaisir de suivre ses belles leçons, il y a aujourd'hui de cela 47 ans. Entraîné par mes goûts pour la Géométrie, je n'ai pas dû à cette époque lui donner grande satisfaction. J'espère qu'il sera plus content des relations nouvelles et encore plus étroites que nous inaugurons aujourd'hui. Pendant la période trop longue où tout le poids du Secrétariat retombait

sur une seule tête, j'ai senti trop souvent combien, pour la bonne administration de l'Académie, il pouvait être utile d'avoir un collaborateur, un guide et un conseil. Pouvais-je en souhaiter un meilleur, un plus sûr, un plus aimable que celui qui vient d'être choisi par l'Académie?

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Recherches spectrales sur la comète Morehouse c 1908.* Note de MM. **H. Deslandres** et **A. Bernard.**

L'un de nous a présenté l'année dernière un programme général pour l'étude physique complète des comètes; mais l'exécution de ce programme est à peine commencée dans notre Observatoire, et la venue de la comète Morehouse nous a surpris en pleine réorganisation.

Pour cette raison, les observations de la comète ne sont pas aussi étendues qu'il eût été désirable.

L'année dernière, nous avons étudié le spectre de la comète Daniel *d* 1907 avec la chambre prismatique à court foyer, qui convient si bien pour les astres à faible éclat et à diamètre apparent sensible, tels que les nébuleuses et les comètes.

Cette année nous avons employé un appareil analogue, mais plus puissant et plus transparent pour les radiations ultra-violettes. A la chambre de l'année dernière, qui avait un petit objectif de 5^{cm} d'ouverture et $0^{m},18$ de distance focale avec un prisme de $60°$, nous avons substitué une chambre prismatique plus grande, qui offre un objectif de $0^{m},10$ d'ouverture et de $0^{m},31$ de distance focale, en verre dit *ultra-violet*, et qui dispose de deux prismes, de $22°$ (verre ultra-violet) et $61°$ (flint ordinaire).

La chambre prismatique a été fixée à un équatorial qui est muni d'une lunette pointeur de 6 pouces et qui porte en plus deux chambres photographiques ordinaires de $0^{m},65$ (rapport d'ouverture $\frac{1}{8}$) et $0^{m},17$ de distance focale (rapport d'ouverture $\frac{1}{3}$). On a ainsi simultanément deux images ordinaires de la comète et une image de son spectre [1].

Les observations ont été commencées le 14 octobre, c'est-à-dire dix jours environ après celles de La Baume-Pluvinel, poursuivies avec un appareil

---

[1] L'image de la chambre longue de $0^{m},65$ est très bonne; sur l'épreuve du 30 octobre, on aperçoit nettement un jet enroulé en hélice.

similaire. Or, elles confirment en partie seulement les faits annoncés par de La Baume-Pluvinel dans la Note fort intéressante qu'il a publiée dans les *Comptes rendus* du 19 octobre ; sur plusieurs points nos résultats sont différents.

Les spectres cométaires de Meudon avec le prisme de 22° et aussi avec le prisme de 61° montrent nettement le caractère suivant déjà signalé : le rayonnement du bleu à l'ultra-violet, qui agit fortement sur les plaques photographiques ordinaires, a, dans cette comète, une intensité anormale par rapport au rayonnement du rouge au vert, qui est le plus actif sur la rétine, en particulier lorsqu'on prend pour la comparaison la comète Daniel de l'année dernière.

La comète Morehouse, qui, en octobre, était tout juste visible à l'œil nu, a été assimilée, pour la quantité de lumière émise, à une étoile de 6e grandeur; mais sa grandeur photographique était certainement plus élevée.

Le rayonnement est formé en grande partie par des radiations d'origine gazeuse; mais nous n'avons pu constater aucune trace certaine des bandes des hydrocarbures, émises en général fortement par les comètes, surtout dans le vert. Les radiations gazeuses sont surtout intenses dans la partie du bleu à l'ultra-violet, et même, contrairement à ce qui se passe en général, elles apparaissent fortes non seulement dans le noyau, mais à une grande distance de la tête, dans la queue, qui sur certaines épreuves offre un spectre discernable jusqu'à plus de 8°.

D'autre part, le spectre continu, dont de La Baume n'a vu aucune trace, apparaît sur toutes nos épreuves, c'est-à-dire depuis le 14 octobre; il est visible dans la tête, et dans la queue jusqu'à une grande distance; mais il a une intensité relativement bien moindre que dans la comète Daniel.

Les longueurs d'onde des radiations gazeuses ont été déterminées par comparaison avec les raies stellaires de l'hydrogène, fournies par une étoile blanche (Véga le plus souvent) dont le spectre est juxtaposé à celui de la comète. La précision de la mesure est faible, ainsi que dans tous les cas analogues avec la chambre prismatique. Pendant la pose, le noyau de la comète, qui n'est pas très net avec l'objectif de la lunette pointeur, non achromatisé pour le bleu, était maintenu aussi bien que possible sur une croisée de fils, relativement assez gros; et à la fin l'étoile de comparaison était placée sur cette même croisée de fils et déplacée dans le sens du mouvement diurne. Dans ces conditions, la précision est évidemment inférieure à celle des spectrographes ordinaires à fente; mais les mesures faites

sur les épreuves obtenues avec le petit prisme et le grand prisme ont été concordantes; elles sont résumées dans le Tableau suivant, qui donne les longueurs d'onde des principales condensations du noyau [1]:

Intensité.	Longueurs d'onde.	Observations.
3	471,3	Milieu 470,0, jusqu'à 2° dans la queue.
3	468,8	
1	466	
5	457,2	Milieu 456,1, s'étendant dans la queue au moins jusqu'à 8°.
5	455	
1	452,4	
8	427,9	Milieu 426,7, s'étendant dans la queue au moins jusqu'à 8°.
7	425,6	
0,5	423,2?	
6	402,3	Milieu 401,3, s'étendant dans la queue au moins jusqu'à 8°.
5	400,3	
5	391,4	Très voisine d'une bande forte de l'aurore boréale, émise par l'azote aux basses pressions. S'étend dans la queue jusqu'à 8°.
4	388,1	Très voisine de la bande la plus forte du cyanogène. S'étend jusqu'à 2° dans la queue.
2	386,9	Voisine aussi d'une bande du cyanogène.
1	380	Milieu 379,2, jusqu'à 4° dans la queue.
2	378,4	
1	368	Jusqu'à 1° dans la queue.
1	356	Jusqu'à 2° dans la queue.
0,5	333?	

Le Tableau ne montre pas le spectre de bandes complet du cyanogène, annoncé par de La Baume-Pluvinel, mais simplement les deux premières têtes du groupe ultra-violet du cyanogène, ordinairement très intense dans les comètes, qui commence à λ 388. Par contre, on relève trois doublets de raies ou bandes, qui dans la queue sont les plus intenses et s'étendent le plus loin. Les longueurs d'onde des milieux de ces doublets sont respecti-

(1) Les intensités, comptées de 10 à 1 (l'intensité 10 étant la plus forte), ont été relevées sur une épreuve faite avec le grand prisme; de plus, les longueurs d'onde des raies plus réfrangibles que λ 378 ont été déterminées seulement sur les épreuves avec le petit prisme, plus transparent, et, comme elles ont été obtenues par extrapolation, elles ont une valeur bien moindre que les autres. Les rapports des intensités sont à peu près les mêmes dans la queue.

vement 456,1, 426,7, 401,3, et sont très voisines des longueurs d'onde moyennes 456, 426, 402 de trois radiations cométaires nouvelles, que nous avons signalées les premiers l'année dernière dans la comète Daniel, et qui ont été aussi reconnues par Chrétien, à Nice et par Evershed à Kodaïkanal ([1]). De plus, Chrétien, qui opérait avec un appareil plus puissant, les a obtenues doubles; or, comme on le voit dans le Tableau ci-dessus, les radiations correspondantes dans la comète de cette année sont aussi doubles avec le grand prisme. Il est donc extrêmement probable que ces radiations nouvelles, d'origine encore inconnue, développées surtout dans la queue, et qui ont été le caractère principal de la comète Daniel, se retrouvent aussi dans la comète Morehouse, et même beaucoup plus intenses et avec une extension encore plus grande.

En outre, les intervalles des trois doublets, mesurés par Chrétien dans la comète Daniel, sont égaux respectivement en longueurs d'onde à 3,9, 1,7 et 0,9; alors que dans la comète Morehouse, d'après le Tableau ci-contre, ils sont égaux à 2,2, 2,3 et 2,0. Les intervalles seraient variables si, comme il est probable, on ne peut expliquer les différences par les erreurs qu'entraîne la chambre prismatique, et l'on est conduit à supposer des radiations simples qui subissent soit un effet Zeeman, soit un effet Doppler, soit un phénomène nouveau, spécial aux comètes ([2]). Il est regrettable qu'on n'ait pas encore appliqué à ces comètes et à leurs queues les spectrographes à fente qui exigent des poses plus longues, mais assurent des mesures plus précises.

Ces premiers résultats font ressortir la nécessité de poursuivre la recherche commencée sur la comète actuelle et aussi l'organisation de l'étude physique complète des comètes.

([1]) Voir Deslandres et Bernard, *Comptes rendus*, t. CXLV, p. 445; Chrétien, *Comptes rendus*, t. CXLV, p. 549, et Evershed, *Monthly Notices*, Vol. LXVIII, p. 16.

([2]) A notre avis, toutes les radiations ne sont pas doubles comme l'a annoncé de La Baume-Pluvinel; ainsi, la radiation λ 391,4 serait simple, et, comme elle est assimilée à une bande, elle ne subirait pas l'effet Zeeman. D'autre part, l'effet Doppler, également supposé, serait analogue à celui constaté par Stark avec les rayons-canaux de Goldstein traversant le gaz hydrogène.

Les intervalles des doublets peuvent ne pas être les mêmes dans la tête et dans la queue; mais ces différences ne seront bien décelées que par les spectrographes à fente.

MINÉRALOGIE. — *Les ponces du massif volcanique du Mont-Dore.* Note de M. A. Lacroix.

L'extrême complexité pétrographique du volcan du Mont-Dore a été établie par l'étude de ses nombreuses coulées et de ses filons, sur la nature desquels les travaux de M. Michel Lévy ont jeté une vive lumière. Par contre, les matériaux de projection, dont l'accumulation constitue l'ossature du massif, ont été peu étudiés. M. Michel Lévy les a seulement divisés en deux séries géologiques, basées plutôt sur la considération des roches en coulées, qui s'y trouvent intercalées, que sur leur composition intrinsèque. L'une de ces séries, appelée *cinérite supérieure*, est prédominante, alors que l'autre (*cinérite rhyolitique*) est localisée à la base du système et connue jusqu'ici seulement aux alentours immédiats de la Bourboule.

Je poursuis l'étude détaillée de ces formations en vue d'une monographie du Mont-Dore, entreprise en commun avec mon maître et ami. Je me suis proposé le double but de chercher à définir pétrographiquement les produits qui les constituent et d'élucider leur mode de formation, en m'appuyant sur les données recueillies au cours de quelques éruptions récentes.

Le problème est beaucoup plus complexe qu'il ne le paraît au premier abord; en effet, les dépôts résultant de l'accumulation des matériaux rejetés par les explosions ont rarement conservé leur structure originelle. La plus grande partie d'entre eux a été remaniée par des phénomènes torrentiels ou dégradée par des phénomènes de ruissellement. Les premiers ont produit des laves boueuses, dont la consolidation a fourni des tufs ou des conglomérats, à structure chaotique, qui se trouvent à tous les niveaux; les cinérites à blocs en sont un facies extrêmement fréquent; au milieu d'elles, sont intercalés des lits stratifiés, produits par des phénomènes aqueux, moins violents.

Les cinérites à blocs sont peu instructives pour la solution du problème minéralogique posé, car elles résultent du mélange des roches les plus diverses; elles ne peuvent donc guère servir qu'à dater l'âge minimum de chacune d'entre elles. Les lits stratifiés sont plus démonstratifs; ils sont en effet assez homogènes au point de vue pétrographique pour qu'on puisse supposer qu'ils représentent souvent les matériaux d'une même éruption.

Malheureusement, leurs éléments sont très altérés dans la plupart des vallées de la partie centrale du massif.

Je me suis donc rabattu sur la périphérie de celui-ci, en me limitant cette année à ses portions nord et est. J'ai pu y étudier une série d'affleurements de couches ponceuses, qui font plus particulièrement l'objet de cette Note. Quelques-unes d'entre elles ne sont certainement pas remaniées, alors que d'autres ne présentent qu'un faible mélange avec des matériaux antérieurs. Toutes sont essentiellement constituées par des ponces blanches, légères, au premier abord assez analogues, mais en réalité très différentes suivant les gisements, puisque les unes sont de nature *rhyolitique* et les autres *trachytique*. Ces ponces sont relativement fraîches et non agglomérées; leurs dépôts paraissent souvent dater d'hier.

Ponces rhyolitiques. — Ces ponces sont constituées par des fibres rectilignes, parallèles, pouvant atteindre 5^{cm} de longueur; elles se dissocient aisément, sous la pression du doigt, en petites aiguilles acérées. Elles possèdent un éclat soyeux très vif, qui leur donne l'apparence du gypse fibreux. Exceptionnellement (Sauvagnat), elles ont un aspect froissé et rappellent certaines ponces de Lipari. L'examen microscropique montre qu'elles sont formées presque exclusivement par du verre incolore, étiré. On n'y trouve qu'exceptionnellement quelques phénocristaux d'anorthose cerclés d'orthose. Ces ponces forment des fragments, dépassant rarement la grosseur du poing et ayant généralement des dimensions beaucoup moindres; ils sont distribués dans une poussière fine de même nature, renfermant, en outre, des débris de sable granitique et de *rhyolite*. Enfin, il existe des fragments anguleux de quelques roches volcaniques; celles qui prédominent sont des rhyolites vitreuses ou sphérolitiques et des trachytes quartzifères, holocristallins, d'un type dont je ne connais en place que deux filons, l'un à la Bourboule et l'autre à Voissière. Il faut signaler aussi des fragments de basalte et de granite.

Les analyses suivantes, dues à M. Pisani, montrent l'identité de composition chimique de ces ponces et des rhyolites qui les accompagnent; elles sont semblables aussi aux rhyolites en place à Lusclade. Il n'y a donc aucun doute que ces ponces ne soient les produits de projection correspondant aux rhyolites massives (*a*, ponce de Ludières; *b*, ponce de Sailles; *c*, rhyolite en galets à Perrier).

	SiO^2.	Al^2O^3.	Fe^2O^3.	FeO.	MgO.	CaO.	Na^2O.	K^2O.	TiO^2.	H^2O.
a.....	73,90	10,95	0,08	1,06	1,08	1,58	4,08	4,60	»	3,35 = 100,68
b.....	73,90	11,93	0,15	0,87	0,13	0,34	4,10	4,62	tr.	4,00 = 100,04
c.....	75,50	13,50	0,95	»	0,39	0,99	4,35	4,15	tr.	0,37 = 100,20

Ponces trachytiques. — Tout autres sont les ponces trachytiques. Elles ne sont pas régulièrement fibreuses, mais seulement bulleuses. Leur vitrosité est souvent moindre; on y trouve, en effet, non seulement des phénocristaux d'orthose et d'anor-

those, avec un peu de biotite et d'augite, mais souvent aussi de longs microlites d'orthose ayant une tendance à se grouper en rosettes. Les fragments non ponceux, qui les accompagnent, sont constitués par des trachytes à grands cristaux de sanidine, des trachytes à pyroxène, et enfin des trachytes phonolitiques à haüyne, avec aussi quelques débris de basalte.

L'analyse suivante montre que ces ponces, beaucoup moins acides que les précédentes, sont à rapporter à des trachytes, remarquablement hololeucocrates :

SiO^2.	Al^2O^3.	Fe^2O^3.	FeO.	MgO.	CaO.	Na^2O.	K^2O.	TiO^2.	H^2O.
60,50	18,20	1,20	1,08	0,26	0,68	5,10	5,23	0,39	7,00 = 99,64

Ces observations conduisent à une série de conclusions importantes :

1° Elles viennent en premier lieu légitimer, sur une base minéralogique et chimique, une conclusion formulée jadis par M. Michel Lévy, à l'aide d'arguments d'un autre ordre : il existe bien une cinérite inférieure. Mais, bien loin d'être localisée au voisinage de la Bourboule, celle-ci a une très grande extension.

Les ponces rhyolitiques sont en effet d'âge fort ancien ; le conglomérat de Perrier repose sur des graviers fluviatiles du Pliocène moyen ; ceux-ci sont d'abord uniquement constitués par des galets ou du sable quartzeux et granitique ; les premiers débris volcaniques qui y apparaissent sont non seulement constitués par des galets de basalte, depuis longtemps constatés, mais encore par de plus nombreux galets roulés et polis de rhyolite. C'est plus haut seulement qu'apparaissent les ponces rhyolitiques qui, dans le conglomérat proprement dit, sont mélangées à des débris des autres roches du Mont-Dore (trachytes, andésites, basaltes).

Sur le versant oriental du volcan, il s'est donc produit dès le début des phénomènes éruptifs, des épanchements [1] et des projections rhyolitiques, ce qui est en harmonie avec les observations faites près de la Bourboule. Les couches de ponce peuvent être constatées par points sur les flancs de tous les plateaux aujourd'hui découpés par l'érosion, que recouvre le conglomérat, dit *de Perrier*, désigné sur la feuille de Clermont par la notation p^1g (en particulier aux environs de Mareuges, Ludières, Boissières, Sailles, Farges, Sauvagnat, Bessolles, etc.). Des fouilles faites sur les plateaux eux-mêmes à travers ces conglomérats ont mis souvent en évidence ces ponces rhyolitiques (près les Arnats, village de Saint-Dierry-le-

---

[1] L'abondance des galets de rhyolite dans les graviers de Perrier est telle qu'il faut admettre ces épanchements, bien que je n'aie pu encore les trouver en place, soit parce qu'ils ont été érodés, soit parce qu'ils sont cachés sous des roches plus récentes.

Haut, etc.), de telle sorte qu'on est conduit à penser qu'elles ont dû former à la surface du granite, substratum du volcan, un revêtement continu sur toutes les pentes orientales du massif, entre le parallèle de Saulzet-le-Froid et de Saint-Dierry. On s'explique dès lors la cause de l'abondance des ponces fibreuses dans les conglomérats de cette région, qui peuvent être suivis jusqu'à la vallée de l'Allier. Dans tous les affleurements cités plus haut, j'ai pu étudier le mode de destruction de ces couches ponceuses qui, sous l'influence d'érosions progressives, ont fourni d'abord un tuf constitué surtout par leurs débris, puis le conglomérat à blocs lui-même, quand toutes les roches des parties hautes du massif ont été entraînées à leur tour ([1]).

Au point de vue purement minéralogique, l'existence dans les fragments et dans les débris microscopiques de rhyolites, accompagnant les ponces, des nombreuses variétés de sphérolites décrites par M. Michel Lévy dans les rhyolites en coulées de Lusclade, démontre que ces sphérolites n'ont pas une origine secondaire.

2° Je n'ai encore rencontré les ponces trachytiques que sur le plateau de Saint-Dierry (à Lachaux); le dépôt épais qu'elles forment me paraît un peu remanié; il est recouvert par une coulée de basalte (β^1).

Il est important de constater qu'à l'inverse de ce qui se passe pour les rhyolites, ces ponces n'ont strictement la composition d'aucune des roches massives qui les accompagnent, pas plus que celle du type moyen des trachytes à grands cristaux ([2]) de sanidine, dont les coulées sont caractéristiques de la cinérite supérieure. Elles appartiennent à un type pétrographique distinct, remarquable par sa pauvreté en chaux; mais elles se rapprochent beaucoup de certains trachytes connus en filons dans la haute vallée de Chaudefour et à l'est du Puy Gros (trachyte domitique). Elles

---

([1]) Je signalerai en passant qu'à la partie supérieure du conglomérat de Perrier, riche en ponces rhyolitiques, se trouve, à Veyre-Monton, une couche stratifiée, qui est exclusivement constituée par des ponces trachytiques.

([2]) Je puis préciser la nature des produits de projection des éruptions ayant fourni les épaisses coulées de ces trachytes à grands cristaux. Ils sont constitués par des cendres vulcaniennes, peu (les Égravats) ou pas (Riveau-Grand) ponceuses, toujours riches en produits cristallisés, et ayant la même composition que la roche des coulées. A Riveau-Grand, il existe une couche de ce genre, chaotique, incohérente, renfermant de gros blocs anguleux au milieu d'éléments menus; sa structure rappelle celle des brèches d'avalanches sèches du Vésuve. Les bombes craquelées y abondent; quelques-unes d'entre elles sont minuscules, elles n'ont pas plus de 1^{cm} de diamètre.

ne leur sont cependant pas identiques, car ces derniers sont plus siliceux et plus calciques. Peut-être l'étude détaillée, que nous poursuivons, permettra-t-elle de trouver au Mont-Dore des coulées de roches aussi leucocrates; mais il est fort possible aussi que, comme les ponces de l'éruption de 79 au Vésuve (les ponces de Pompéi), celles qui nous occupent correspondent à un stade exclusivement explosif de l'histoire du volcan.

Il me reste à démontrer l'identité de ces ponces et de celles qui se trouvent dans la cinérite supérieure du centre du massif. Les quelques essais faits sur des échantillons, malheureusement trop altérés pour permettre une conclusion définitive, ne laissent guère de doute sur la vraisemblance de cette identité.

ÉLECTIONS.

M. le **Ministre de la Guerre** invite l'Académie à désigner deux de ses Membres qui devront faire partie cette année du Conseil de perfectionnement de l'École Polytechnique.

MM. **Maurice Levy** et **Bouquet de la Grye** réunissent l'unanimité des suffrages.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance.

1° *Due insigni autografi di* Galiléo Galilei *e di* Evangelista Torricelli. (Hommage de la Bibliothèque nationale de Florence au second Congrès de la Société italienne pour l'Avancement des Sciences.)

2° *La Flore bryologique des terres magellaniques, de la Géorgie du Sud et de l'Antarctide,* par Jules Cardot. (Présenté par M. Bornet.)

3° *Chimie agricole : I. Chimie végétale,* par Gustave André. (Présenté par M. Müntz.)

4° *Manuel d'analyse des urines et de séméiologie urinaire,* par MM. P. Yvon et Ch. Michel. (Présenté par M. Roux.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la valeur de l'invariant ρ pour une classe de surfaces algébriques.* Note de M. L. **Remy**, présentée par M. Émile Picard.

Cette Note a pour objet la détermination de l'invariant relatif ρ de M. Picard [1] pour les surfaces S dont les points admettent une correspondance univoque, sans point fondamental ni courbe exceptionnelle, avec les couples de points (x, y), (x', y') d'une courbe algébrique C, d'équation

$$f(x, y) = 0.$$

Considérons sur la surface S les deux courbes particulières J et L_0 qui correspondent, la première aux couples de C formés de deux points confondus, et la seconde aux couples formés d'un point variable et d'un point fixe (x_0, y_0), et montrons d'abord qu'il ne saurait exister d'intégrale de différentielle totale de la forme

$$\int R(x, y\,;\, x', y')\,dx + S(x, y\,;\, x', y')\,dx',$$

ayant seulement J et L_0 pour courbes logarithmiques.

Les périodes de l'intégrale $\int R\,dx$ ne doivent pas dépendre du paramètre x'; en particulier, le résidu relatif au point logarithmique $(x = x'$, $y = y')$ est une constante qu'on peut supposer égale à $+1$. Ceci posé, envisageons la surface de Riemann qui correspond à l'équation algébrique $f(x, y) = 0$, supposé de genre p (non nul) : on sait qu'on peut faire en sorte que les deux premiers feuillets de cette surface soient réunis par $(p+1)$ lignes de croisement aa', bb', ... Traçons sur le premier feuillet un cycle γ enveloppant les deux points de ramification a et a', et donnons au point (x', y') une position voisine du point a, mais extérieure au cycle γ. Si l'on fait tourner le point (x', y') autour du point b sans rencontrer le cycle γ, le paramètre y' prend une autre détermination y'', sans que d'ailleurs le cycle γ soit altéré ; on en conclut, en désignant respectivement par ω′ et ω″ les valeurs de l'intégrale $\int_\gamma R\,dx$ pour les déterminations y' et y'' du paramètre,

$$\omega' = \omega''.$$

---

[1] *Théorie des fonctions algébriques de deux variables,* t. II, chap. IX.

Si d'autre part on fait tourner le point (x', y') autour du point a, y' se change de même en y'', mais le cycle γ se déforme, fuyant en quelque sorte devant le point (x', y'), et prend une position γ'; de là on déduit aisément la relation

$$\omega' = \omega'' - 2\pi i.$$

Dès lors l'intégrale dont nous avions admis l'existence ne saurait exister.

En second lieu, considérons une courbe irréductible quelconque Γ de la surface S : elle définit une correspondance algébrique entre les points (x, y) et (x', y') de la courbe fondamentale C. On doit à Hürwitz une étude de ces correspondances [1] dans laquelle est établi le résultat suivant, qui est fondamental pour notre objet : « Étant donnée une correspondance quelconque entre les points (x, y) et (x', y'), on peut former une fonction rationnelle $P(x, y; x', y')$ qui n'admette comme lignes de zéros ou d'infinis, en dehors de la correspondance considérée, que la correspondance $x = x'$, $y = y'$, ainsi que les correspondances associant respectivement à un point variable certains points fixes (x_1, y_1), ..., (x_k, y_k). » Ce résultat suppose toutefois que la courbe $f(x, y) = 0$ n'est pas une courbe *singulière*.

Il résulte du théorème précédent que l'expression

$$I = \operatorname{Log} P(x, y; x', y') + \operatorname{Log} P(x', y'; x, y)$$

est une intégrale de différentielle totale de la surface S ayant pour courbes logarithmiques les courbes Γ, J, L_1, ..., L_k. D'autre part, si l'on désigne par $\int G_{0i}(x, y)\,dx$ l'intégrale normale de troisième espèce attachée à la courbe C et relative aux points (x_0, y_0) et (x_i, y_i), il est manifeste que l'intégrale

$$I_{0i} = \int G_{0i}(x, y)\,dx + G_{0i}(x', y')\,dx'$$

a pour courbes logarithmiques L_0 et L_i. Dès lors il est possible de former une combinaison linéaire des intégrales I et I_{01}, ..., I_{0k} qui n'admette pas, en dehors de Γ, d'autres courbes logarithmiques que les courbes J et L_0.

D'où cette conclusion : *L'invariant relatif ρ est égal à* DEUX *pour les surfaces dont les points admettent une correspondance univoque, sans point fondamental ni courbe exceptionnelle, avec les couples de points d'une courbe algébrique non singulière, et non unicursale.*

---

[1] *Mathematische Annalen*, t. XXVIII, p. 561.

Ce résultat paraît au premier abord en contradiction avec un théorème de M. Picard, d'après lequel l'invariant ρ est égal à *un* pour les surfaces hyperelliptiques qui correspondent point par point, sans exception, au prismatoïde des périodes : en réalité, la correspondance entre une telle surface et la courbe de genre *deux* possède un point fondamental qui répond aux couples découpés sur la courbe par ses adjointes d'ordre $m-3$, et la valeur de ρ est, de ce fait, diminuée d'une unité.

PHYSIQUE. — *Influence de la pression sur l'ionisation produite dans les gaz par les rayons X. Courant de saturation.* Note de M. **E. Rothé**, présentée par M. Lippmann.

Au cours d'expériences destinées à mesurer le coefficient de recombinaison des ions, j'ai été conduit à étudier l'influence de la pression sur *les phénomènes d'ionisation d'une façon générale.*

Le récipient contenant le gaz sous pression est un large cylindre de laiton à parois épaisses, à l'intérieur duquel sont deux plateaux de condensateurs rectangulaires A et B, distants de 4^{cm} et isolés à la paraffine. Entre ces deux plateaux on fait arriver un faisceau de rayons X, ne les touchant pas, afin de ne pas introduire les complications dues aux rayons secondaires (1) (*fig.* 1). Ce faisceau pénètre dans le cylindre à travers

Fig. 1.

une lame mince d'aluminium. La base opposée du cylindre est fermée par un couvercle mobile portant un robinet pour l'admission des gaz, une tubulure à écrou, pour manomètre métallique, et deux tubes *tt'* pour le passage des fils servant à établir les communications électriques. Ces fils sont noyés dans de la paraffine faisant prise dans les

(1) Rothé, *Ass. fr. pour l'avanc. des Sciences,* Congrès de Reims, 1907.

tubes E et E′ sur des spirales métalliques. Ce système de fermeture m'a permis de maintenir dans l'appareil, sans fuites importantes, une pression supérieure à 5^{atm}, tout en réalisant un bon isolement des plateaux (1).

Courant de saturation. — M. J. Perrin a le premier montré que l'ionisation était proportionnelle à la pression et non à la racine carrée de la pression, dans les limites de $0^{atm}, 1$ à $1^{atm}, 5$.

La connaissance exacte de la loi de variation du courant de saturation avec la pression présente un intérêt particulier, parce que sa mesure intervient dans celle du coefficient de recombinaison. Si l'on veut tenir compte de la diffusion des ions, qui, comme l'a montré M. Langevin (2), introduit de graves causes d'erreurs dans les expériences faites jusqu'ici, on est obligé de compliquer les dispositifs expérimentaux. On introduit une simplification notable en admettant que l'intensité du courant est proportionnelle à la pression. C'est pourquoi il était intéressant, pour le but que je me proposais, d'étendre les mesures de M. Perrin et d'étudier *expérimentalement, indépendamment de toute hypothèse,* la loi de variation de l'intensité du courant de saturation en fonction de la pression.

J'ai employé la méthode ordinaire : le plateau supérieur A est chargé par le pôle positif d'une batterie de petits accumulateurs, dont l'autre pôle est au sol. Le plateau inférieur B communique avec l'une des paires de quadrants d'un électromètre Curie. On établit entre les plateaux A et B une différence de potentiel de plusieurs centaines de volts, très supérieure à celle qui produit la saturation, B étant maintenu ainsi que les quadrants au potentiel du sol. On produit les rayons de Röntgen et, au bout de quelques secondes, quand le régime permanent est établi, on isole B et les quadrants. Le potentiel de B varie, mais ses variations inférieures à 2 volts sont négligeables par rapport au potentiel de A (600 à 800 volts). Les déviations de l'équipage de l'électromètre dans l'unité de temps fournissent une mesure de l'intensité du courant produit entre les plateaux. Mais il n'est pas possible de comparer directement, sans modifications du dispositif, les intensités du courant de saturation depuis la pression de $\frac{1}{10}$ d'atmosphère jusqu'à 5^{atm}, car les vitesses de déplacement sont trop différentes dans ces conditions (elles varient de 1 à 50). J'ai préféré fractionner les mesures et ramener toujours les vitesses de déplacement à des valeurs voisines. En

(1) J. Perrin, *Thèse de Doctorat*, p. 43. Paris, Gauthier-Villars, 1897.

(2) Langevin, *Thèse de Doctorat*, 1902, et *Journ. de Phys.*, 1905.

particulier, pour les pressions élevées, j'ai modifié la méthode ordinaire en opérant par influence. Le plateau B communique avec une des armatures d'un condensateur auxiliaire, de capacité variable, dont la seconde armature est en relation avec l'électromètre.

Les exemples ci-dessous sont tous relatifs à l'air puisé dans la cour, privé de poussières en même temps que de vapeur d'eau et de gaz carbonique par deux séries de tubes purificateurs à l'entrée et à la sortie de la pompe de compression.

Premier exemple.

Pression en centimètres de mercure	11,3	17,2	21,2	25,1	31,1	37,5	46,4	51,2	55,3	64	68,6	74,3
Intensité du courant (unités arbitraires).	10,5	17	20,3	25,3	30,3	35	44	50	54	62,5	67	73

Deuxième exemple.

1^{atm}	1,25	1,5	1,75	2
57	74	89	104	117,6

Troisième exemple.

2^{atm},5	3	3,5	4	4,5	5
34,5	40,3	42,3	53,1	60,6	68,5

Les points figuratifs se rangent sensiblement sur des droites passant par l'origine. On peut donc admettre que *depuis* 0^{atm},1 *jusqu'à* 5^{atm} *l'intensité du courant de saturation croît proportionnellement à la pression.*

La proportionnalité, qui n'est pas rigoureuse, me paraît néanmoins suffisamment démontrée en raison des difficultés expérimentales dues à l'inconstance de la source des radiations.

J'ai dû croiser les expériences et prendre des moyennes entre de nombreuses séries d'observations.

J'ai pu d'ailleurs obtenir une régularité satisfaisante grâce aux précautions suivantes :

Le tube de Crookes est alimenté par une bobine d'induction, avec interrupteur à mercure animé par un moteur Gramme, l'étincelle de rupture se faisant dans un jet d'eau dirigé constamment à la surface du mercure. On ne fait fonctionner le tube que pendant des temps égaux, à des intervalles de temps égaux. On ne commence la mesure du courant de saturation que lorsque le tube a fonctionné pendant un nombre de secondes déterminé. Le régime permanent est ainsi établi et, dans chaque expérience, le tube fonctionne dans des conditions identiques. J'ai de plus utilisé des radiations

de pénétrations très diverses sans observer de différences importantes dans la loi de variation.

Les phénomènes sont tout différents pour les courants d'ionisation produits par les champs faibles.

ÉLECTRICITÉ. — *Électromètres et électroscopes à compensation.* Note de M. **Hurmuzescu**, présentée par M. G. Lippmann.

L'étude des substances radioactives a donné une grande actualité aux électroscopes et électromètres symétriques.

On sait, en effet, que la méthode la meilleure et la plus généralement employée dans ces recherches se réduit à mesurer la déperdition électrique d'un corps électrisé à un certain potentiel, au commencement de l'expérience. Cette perte de charge est mesurée, de préférence, par la chute du potentiel en méthode idiostatique, à l'aide d'un électromètre symétrique relatif, ou mieux encore, au point de vue pratique, à l'aide d'un électroscope.

Pour un électroscope à feuilles métalliques flexibles ou autre, de capacité invariable, l'angle de divergence des feuilles dépend seulement du potentiel du système. Ainsi qu'en mesurant ces angles α des feuilles, on a des valeurs relatives du potentiel, et par conséquent, la charge étant

$$M = CV,$$

la perte de charge, pendant un temps dt, due à l'action des substances radioactives, sera

$$dM = C\,dV,$$

ou, en valeurs finies,

$$M_0 - M_1 = C(V_0 - V_1).$$

La méthode revient donc à mesurer les deux positions d_0 et d_1 ou $\alpha_0 - \alpha_1$, l'instrument ayant été étalonné au préalable avec des potentiels connus.

Dans la mesure de ces différences $(\alpha_0 - \alpha_1)$, il y a à considérer, d'une manière générale, deux causes d'erreur, assez importantes, lorsque $(\alpha_0 - \alpha_1)$ est petit : d'abord l'erreur de parallaxe, les divisions auxquelles on rapporte les angles des feuilles ne se trouvant pas dans le même plan que celles-ci; la seconde cause d'erreur, et celle-là plus importante, c'est que les feuilles, à cause de la difficulté de les suspendre bien parallèlement ensemble, en divergeant, tournent sur elles-mêmes, de sorte que les arêtes, mises au point une fois, ne se trouvent plus l'être après une nouvelle divergence.

C'est en cherchant à supprimer ces inconvénients, que les différents physiciens qui ont eu à utiliser ces appareils y ont apporté diverses modifica-

tions, ce qui nous donne aujourd'hui un grand nombre de modèles : les uns à lecture directe, d'autres en employant la lunette, la loupe ou le microscope pour la mesure de l'angle des feuilles.

D'autres savants, enfin, toujours dans le même but, ont remplacé les feuilles métalliques (or battu, aluminium battu) par des fils de quartz argenté.

Ayant eu l'occasion, dans mes recherches sur la *Radioactivité des pétroles et des eaux minérales de Roumanie* [1], de me servir d'un tel appareil, au lieu de mesurer les variations de l'angle α pour avoir les différences du potentiel, j'ai ramené, par *une méthode de compensation*, la valeur de α à sa valeur initiale par une variation symétrique et linéaire de la capacité de l'électroscope, à l'aide d'une vis micrométrique dont la tête avait un tambour divisé en n divisions égales.

En effet, après un temps dt, lorsque M a varié de $dM = C\,dV = C\,k\,d\alpha$, on ramène les feuilles à l'angle α_0 initial correspondant à V_0 initial, en faisant varier la capacité de dC telle qu'elle est donnée par la relation

$$V\,dC + C\,dV = 0,$$

car la charge étant constante pendant ce temps $dM = 0$, donc

$$dM = V\,dc.$$

Supposons deux cylindres circulaires de longueur commune l concentriques, les diamètres respectifs étant D et d.

La capacité électrostatique du système est

$$C = \frac{l}{2\log\frac{D}{d}}.$$

Électrisons le cylindre extérieur à une charge M, à un potentiel V_0, le cylindre intérieur étant au sol; la présence des corps radioactifs produit pendant le temps dt une dispersion de charge $dM = C\,dV$.

En déplaçant, suivant l'axe commun, le cylindre intérieur de dl, la capacité a diminué de

$$dC = \frac{dl}{2\log\frac{D}{d}},$$

M' étant constant, comme la capacité diminue, le potentiel doit augmenter. Au moyen d'un déplacement continu, on peut facilement arriver à ce que le potentiel prenne la valeur initiale V_0.

---

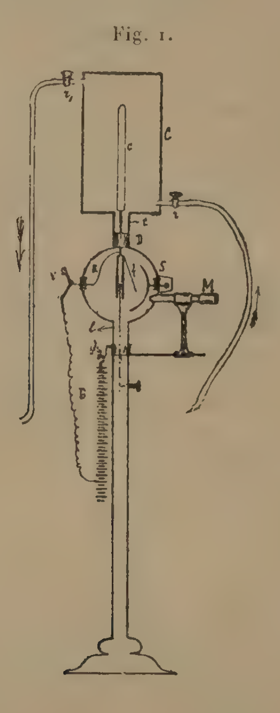
(1) Voir *Annales scientifiques de l'Université de Jassy*, t. V, fasc. 1 et 3, 1908.

De cette manière on peut connaître directement la perte de charge, ou l'on peut encore graduer l'appareil déterminant en volts le déplacement d'une division du tambour. La variation de capacité doit être faite de telle manière qu'il n'en résulte aucune modification de position entre les différentes pièces métalliques et les feuilles mobiles de l'électroscope.

Ce modèle m'a donné des résultats excellents, on peut le construire pour des sensibilités déterminées; on peut ainsi avoir facilement $\frac{2}{100}$ et $\frac{1}{100}$ de volt.

La figure ci-dessous nous montre l'appareil tel qu'il se trouve employé [1] dans les recherches de radioactivité dans notre laboratoire, avec le disperseur cylindrique. Le

Fig. 1.



système électrisé est supporté et isolé par un bouchon de diélectrine, il est composé dans sa partie inférieure d'une fourche verticale formée de deux lames minces métalliques l distantes de 2^{mm} environ; sur le côté droit à l'extérieur se trouve collée une feuille d'or battu, dont les divergences sont mesurées avec un microscope à micromètre oculaire. Ce système électrométrique est abrité à l'intérieur d'une cage métallique de forme cylindrique à axe horizontal, ayant une ouverture de 7^{cm} de diamètre et une profondeur de 8^{cm}.

Le point d'insertion de la feuille d'or se trouve un peu au-dessus du centre de la

---

[1] Construit dans l'atelier du Laboratoire de Physique de l'Université de Jassy.

section normale du cylindre, de manière que, pendant l'écartement de la feuille qui se produit dans le plan de cette section, l'action des parois de la cage métallique sur la feuille soit la même; de plus l'arc de cercle S a pour but de compléter ce réglage.

Dans le pied de l'appareil se trouve cachée une tige métallique t beaucoup moins large que les lames l en contact métallique avec la cage, qui se trouve être mise à la terre; de l'extérieur, à l'aide d'une vis ou crémaillère R, on peut faire monter cette tige t et la faire pénétrer entre les deux lames l sans les toucher; *c'est le système compensateur.*

La tête de la vis est divisée en 100 parties égales.

Pour certains angles d'écartement de la feuille correspondant aux divisions 30-60 du micromètre oculaire du microscope, une variation d'une division est compensée par un tour complet de la vis, c'est-à-dire par les cent divisions du tambour et, comme cette variation correspond à 2 volts, on a $\frac{2}{100}$ de volt.

En appréciant la moitié de la division sur le tambour de la vis, on avait, à l'aide de ce moyen de compensation, des valeurs du potentiel de l'ordre de 0,01 de volt et ainsi de suite on peut obtenir encore des valeurs plus petites.

RADIOTÉLÉGRAPHIE. — *Appareil pour la réception des signaux horaires radiotélégraphiques à bord des bâtiments.* Note de MM. **C. Tissot** et **Félix Pellin**, présentée par M. Lippmann.

Dans les expériences qui ont été exécutées par l'un de nous, en décembre 1907, pour rechercher le degré d'approximation qu'on pouvait obtenir dans la détermination de l'état absolu d'un chronomètre, par l'observation de signaux horaires radiotélégraphiques émis par le poste de la Tour Eiffel, nous avons employé avec succès un modèle simplifié de récepteur électrolytique que nous avons présenté au Bureau des Longitudes dans sa séance du 22 janvier 1908.

A la suite de ces expériences nous avons été amenés à apporter à ce modèle quelques perfectionnements de détails susceptibles d'en rendre l'usage plus commode pour les bâtiments de commerce. C'est ce modèle mis au point que nous plaçons aujourd'hui sous les yeux de l'Académie.

Une première simplification résulte du fait qu'il s'agit (en l'espèce) de recevoir non toute une gamme de longueurs d'ondes différentes, mais des ondes de longueur parfaitement déterminée et toujours la même (nous avons supposé, en principe, que ce sont des ondes émises par la Tour Eiffel).

Le dispositif d'accord a donc été simplement établi de manière à per-

mettre d'accorder sur la longueur d'onde de la Tour, soit 1800^m environ, une antenne à branche horizontale (à un seul, ou à deux conducteurs parallèles) d'une longueur totale de 50^m à 100^m, c'est-à-dire telle qu'on pourra toujours l'obtenir aisément sur les différents bâtiments.

Le couplage a pu être choisi assez serré : l'établissement d'un service de signaux horaires suppose en effet, en principe, qu'il y eût eu une entente préalable entre les différentes stations capables de venir les troubler. Bien qu'on ait prévu l'emploi possible de l'électrolytique (sous la forme d'électrode *à la Wollaston* qui se trouvait réalisée dans l'appareil présenté au Bureau des Longitudes et rend l'anode à peu près inutilisable), le détecteur utilisé est l'un des *détecteurs thermo-électriques* que nous avons signalés récemment.

L'emploi de pareils détecteurs apporte une grande simplification au récepteur par la suppression de la pile et du réducteur de potentiel destiné au réglage de la force électromotrice. L'appareil permet d'ailleurs de faire usage, soit de détecteurs à faible résistance, soit de détecteurs de résistance notable. Avec les détecteurs de faible résistance (tellure-métal par exemple), le montage se trouve encore simplifié puisqu'il suffit de disposer le détecteur à un ventre de courant et d'intercaler une self convenable dans l'antenne pour obtenir l'accord.

Il paraît toutefois préférable de se servir de détecteurs de résistance élevée, à pyrite de cuivre ou à chalcosine, dont la sensibilité est en général plus grande, et de conserver le solénoïde secondaire d'accord, de manière à placer le détecteur à un ventre de tension. Un dispositif très simple assure la protection complète du détecteur en le mettant en court-circuit quand on ne s'en sert pas.

L'appareil peut, bien entendu, être utilisé avec un chronomètre ou un compteur quelconque. Il est clair toutefois qu'il ne saurait présenter un réel intérêt au point de vue économique que si son emploi permet de suppléer à l'achat d'un chronomètre coûteux. Si l'on observe que l'usage d'un appareil suppose l'existence d'un service régulier de signaux horaires permettant d'opérer toutes les 24 heures au moins la détermination de l'heure du méridien fondamental, il doit suffire, à un bâtiment muni du dispositif de réception radiotélégraphique, de posséder une bonne montre pour atterrir en toute sécurité. On a donc adjoint à l'appareil récepteur un chronographe Le Roy qui facilite l'observation des comparaisons et donne toute sécurité comme garde-temps journalier.

PHYSIQUE. — *Détermination nouvelle de l'équivalent mecanique de la chaleur.* Note de MM. V. Crémieu et L. Rispail, présentée par M. H. Poincaré.

Dans les déterminations directes de J, une cause d'erreur importante provient de ce qu'on n'opère pas à température constante. Pour éliminer cette difficulté, nous avons réalisé une expérience dans laquelle la transformation de chaleur en travail est produite dans le moufle d'un calorimètre Bunsen, dans lequel on peut conserver, pendant plusieurs heures, une température rigoureusement égale à celle de la glace fondante.

En appelant μ le poids de mercure absorbé par le calorimètre Bunsen pour une petite calorie versée dans le moufle, d la densité du mercure, c la chaleur de fusion de la glace, D la densité de la glace et D′ la densité de l'eau à 0°, on a

$$\mu = \frac{d}{c}\left(\frac{1}{D} - \frac{1}{D'}\right).$$

Si donc on pèse le poids M de mercure absorbé par le calorimètre au cours d'une expérience dans laquelle le travail mis en jeu dans le moufle a été T, on aura

$$J = \frac{T}{M}\frac{d}{c}\left(\frac{1}{D} - \frac{1}{D'}\right). \tag{1}$$

Par suite, la méthode permettra de déterminer l'une quelconque des quantités J, c, D ou D′ en supposant connues les trois autres.

L'appareil se compose essentiellement d'un moteur électrique, d'un dynamomètre, d'un amortisseur, et du calorimètre Bunsen protégé par une éprouvette de Dewar.

Le moteur électrique D (*fig.* 1) est monté sur roulements à billes et porte un compteur de tours C. Les inducteurs sont fixés à un équipage mobile $EE_1E'E'_1$, suspendu et maintenu vertical par deux rubans d'acier $f_1f'_1$, $f_2f'_2$.

L'appareil est réglé de façon que les rubans soient verticaux, dans le prolongement l'un de l'autre, et coïncident avec l'axe de rotation du moteur.

Le dynamomètre est constitué par un fil fin attaché à une distance l de l'axe xy. Ce fil passe sur une poulie très mobile A et porte à son extrémité un petit plateau P.

L'équipage mobile est rendu apériodique à l'aide de l'amortisseur SN, du système publié ici même par l'un de nous [1].

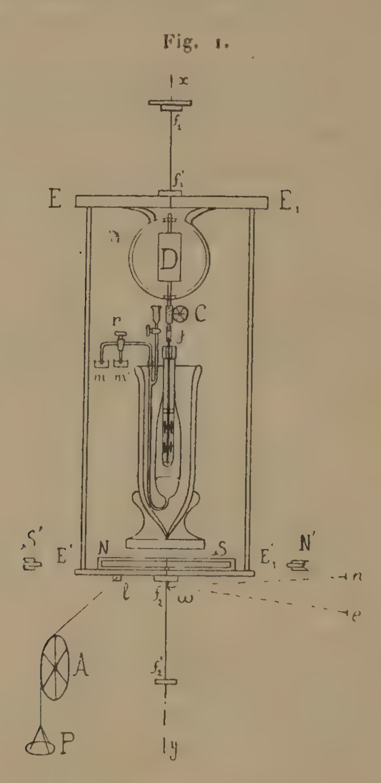
Un robinet à deux voies r permet de puiser le mercure dans l'une ou l'autre des

[1] *Comptes rendus,* t. CXL, 1905, p. 1029.

capsules m, m'. On peut ainsi peser directement le mercure absorbé pendant un intervalle déterminé.

L'agitateur plonge dans le liquide du moufle; son axe est relié à celui du moteur par un joint souple j, mauvais conducteur de la chaleur.

Fig. 1.



Une détermination de J comporte :

1° La mesure de la quantité de travail T. On a $T = 2\pi l n P$.

l est égal à $6^{cm},181$; le nombre de tours n et le poids P nécessaire pour équilibrer le couple d'entraînement du moteur sont déterminés à chaque expérience.

2° La mesure de la quantité de chaleur Q, qui revient à une simple pesée de mercure. $Q = \frac{M}{\mu}$.

Ces mesures faites, on a

$$J = \frac{2\pi l n P \mu}{M}. \tag{2}$$

Les approximations faites sur les termes de la formule (2) comportent une erreur relative de $\frac{1}{650}$.

D'autre part, en adoptant pour c, D et D' les nombres donnés récemment par M. Leduc (¹), on trouve

$$\mu = 15^{mg},381.$$

En étalonnant directement le calorimètre, nous avons trouvé la valeur un peu différente

$$\mu = 15^{mg},393.$$

C'est cette valeur que nous avons employée dans le calcul des dix séries dont les résultats figurent au Tableau ci-dessous :

Durée de l'expérience.	*n*.	P.	M.	J.
m s		g	g	
30.29	120 000	14,795	24,725	4,1878 × 10⁷ ergs
16. 4	60 000	10,470	8,806	4,1834 »
14.42	»	15,260	12,830	4,1848 »
15. 3	»	18,370	15,441	4,1859 »
15. 2	»	16,595	13,959	4,1830 »
14.20	»	15,270	12,833	4,1857 »
15.32	»	25,165	21,160	4,1845 »
15. 1	»	22,240	18,668	4,1873 »
14.45	»	25,340	21,312	4,1835 »
14.50	»	21,600	18,160	4,1849 »

La moyenne des valeurs de J est $4,1851 \times 10^7$ ergs avec un écart expérimental de 0,0027 qui n'atteint pas $\frac{1}{1500}$.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Séparation de l'acide tungstique et de la silice.* Note de M. **Paul Nicolardot**, présentée par M. Armand Gautier.

Les anciennes méthodes de séparation de la silice et de l'acide tungstique (fusion avec SO^4KH ou traitement par HF) ne fournissent que des résultats approximatifs, surtout quand la teneur en silice est faible. Seule, l'action du gaz chlorhydrique sec sur le mélange fortement chauffé, indiquée d'abord par Périllon et retrouvée par MM. Friedheim, Henderson et Pinagel (²), permet de séparer intégralement l'acide tungstique de la silice. Mais l'opération est laborieuse, car il est nécessaire de chauffer longtemps et à haute température.

Tout récemment, M. Bourion (³) a montré qu'un mélange gazeux de chlore et de

(¹) *Journal de Physique*, 4ᵉ série, t. V, 1906, p. 157.

(²) *Zeit. f. anorg. Ch.*, t. XLV, 1905, p. 376.

(³) *Comptes rendus*, t. CXLVI, 1908, p. 1102.

chlorure de soufre produit, dans certaines conditions, des oxychlorures de tungstène sans attaquer la silice, combinée ou mélangée à l'acide tungstique. Cette méthode présente l'inconvénient d'utiliser deux corps désagréables à manier; en outre, elle paraît délicate puisque MM. Matignon et Bourion ([1]) ont établi antérieurement que le même mélange transforme facilement la silice en chlorure de silicium. Le procédé élégant de M. Defacqz, qui consiste à réduire d'abord le mélange d'acide tungstique et de silice par l'hydrogène, puis à le traiter par le chlore, est très long.

La séparation de l'acide tungstique et de la silice peut être réalisée plus simplement à l'aide des vapeurs de tétrachlorure de carbone dont Demarçay ([2]) a signalé le premier l'importance comme agent chlorurant. Les résultats obtenus par ce savant n'ont pas tous été confirmés; il résulte toutefois de ses essais et de ceux de Quantin ([3]) que si la silice pure est faiblement attaquée, elle l'est beaucoup plus en présence de certains oxydes tels que l'alumine. Aucun détail sur leur mode opératoire n'a été publié.

J'ai constaté que la silice n'est pas attaquée quand on la traite par un mélange d'air imparfaitement desséché et de vapeurs de tétrachlorure de carbone, et qu'elle ne l'est pas non plus, même quand elle est combinée à l'acide tungstique. La présence de l'air et surtout de traces d'eau empêchent sans doute la formation du chlorure de silicium. Les résultats obtenus sont identiques à ceux fournis par le gaz chlorhydrique sec. Mais il n'est pas possible de dépasser 450° parce que le tétrachlorure se décompose vers 440° et qu'il se forme un abondant dépôt de charbon. Au-dessous de cette température, l'attaque est très lente; elle commence vers 400° et l'on ne peut pas accélérer l'attaque en ajoutant au tétrachlorure soit du sulfure de carbone, soit même du chlorure de soufre. Avec le chloroforme, au contraire, il est possible d'atteindre 500° sans dépôt de charbon et, à cette température, l'action de ce réactif sur l'acide tungstique est très énergique; la silice n'est pas attaquée. Le chloroforme fournit un mélange de chlore et de gaz chlorhydrique, qui paraît être plus actif que le chlore seul. Dans un essai exécuté aux environs de 440°, pendant le même intervalle de temps (2 heures), avec le même poids de réactif, les quantités d'acide tungstique entraînées ont été :

	CCl^4 seul.	CCl^4 avec air.	$CHCl^3$ seul.	$CHCl^3$ avec air.
WO^3........	0g,003	0g,130	0g,004	0g,150

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 632.
([2]) *Comptes rendus*, t. CIV, 1887, p. 111.
([3]) *Comptes rendus*, t. CIV, 1887, p. 223; t. CVI, 1888, p. 1074.

A 500° on peut transformer dans le même temps près de 1^g d'acide tungstique en oxychlorures, au moyen des vapeurs de chloroforme. A l'aide d'un réfrigérant, on condense les vapeurs de chloroforme qui n'ont pas réagi, en sorte que ce procédé est économique pour obtenir industriellement de l'acide tungstique sans silice. Il convient par suite de modifier le mode opératoire indiqué précédemment (¹) pour l'analyse du wolfram et de le remplacer par le suivant qui élimine une cause d'erreur due à la formation de sulfure d'argent aux dépens du creuset et qui évite de préparer le sulfotungstate.

Mode opératoire. — Fondre avec de la soude dans un creuset de platine chauffé sur une lampe à alcool. Oxyder la solution alcaline avec du brome, après filtration et lavage. Neutraliser avec ClH et filtrer après avoir chauffé pour recueillir les oxydes (Al^2O^3, Fe^2O^3, SiO^2, etc.) qui ont pu se précipiter. Acidifier légèrement pour doser le soufre au moyen du chlorure de baryum, en refondant le précipité obtenu pour obtenir du sulfate de baryte pur. Traiter la liqueur par H^2S et, après filtration, concentrer. Dès que toute odeur a disparu, ajouter NO^3H en excès, évaporer à sec et maintenir à 120°. Filtrer et traiter le mélange d'acide tungstique et de silice (calciné et pesé) par les vapeurs de chloroforme mélangées d'air à 500°. Les autres éléments sont dosés comme je l'ai indiqué.

CHIMIE. — *Sur la détermination du poids atomique de la substance pondérale simple, le pantogène.* Note (²) de M. G.-D. HINRICHS, présentée par M. G. Lemoine.

L'hydrogène est le plus simple de tous les éléments chimiques, la forme la moins condensée de la matière pondérable [supposée être unique]. C'est donc par l'étude minutieuse de cet élément que j'ai tâché d'arriver à la connaissance du poids atomique π de la matière première, le *pantogène*.

J'ai établi (*Comptes rendus*, 11 mai 1908, p. 972) que le poids atomique de l'hydrogène (pour $O = 16$) est *très près* de

$$H = \frac{16}{16 - \frac{1}{8}} = \frac{128}{128 - 1} = 1,00787,$$

(¹) *Comptes rendus*, t. CXLIV, 1907, p. 859.

(²) Présentée dans la séance du 26 octobre 1908.

dont la forme chimique doit être

$$H = \frac{128+1}{128} = 1,00781.$$

La différence de ces deux nombres est 0,00006. La différence des valeurs extrêmes de M. Noyes est 0,00059 ou bien dix fois plus grande.

Cette relation est l'expression finale de la totalité des déterminations expérimentales existantes [1].

Je résume ici les pas faits successivement pour la solution du problème.

I. *La juxtaposition* des panatomes dans les atomes des éléments chimiques est fondée sur un principe de thermochimie de Berthelot [2] dont *la signification mécanique peut être formulée de la manière suivante* (*Comptes rendus*, t. CXV, 1892, p. 241) :

Dans les composés chimiques, les atomes des éléments entrent en individualités intégrantes, retenant un mouvement propre de vibration; mais les atomes des éléments chimiques vrais sont des corps solides ou rigides [3] *dont les atomes constituants n'ont pas de mouvements individuels.*

II. *La duplication* est la méthode la plus simple de juxtaposition des panatomes (*Programme der Atom-mechanik*, 1867, in-4°, p. 6-10).

L'union de deux panatomes fait 2 en *ligne*. La juxtaposition de deux de ces lignes fait le *rhombe* $4 = 2^2$; la question importante du carré ou de l'hexagone ne compte pas ici. Deux rhombes font *l'hexaïde* [4] $2 \times 4 = 8 = 2^3$. Deux hexaïdes donnent le *prisme* $2 \times 8 = 16 = 2^4$ dont la base est 2^2 et la hauteur 4. La juxtaposition (par côté) de deux prismes donne la *tablette* $2 \times 16 = 32 = 2^5$ dont la base est $4^2 = 16$ et l'épaisseur 2. Deux

(1) J'ai représenté ces déterminations en fonction du poids de l'eau formée par un graphique que M. G. Lemoine a reproduit dans une conférence sur *l'unité de la matière et la détermination des poids atomiques*, faite à Bruxelles le 29 avril 1908 (*Revue des questions scientifiques*, publiée par la Société scientifique de Bruxelles, 20 juillet 1908, p. 199); voir aussi mes premiers graphiques (*Comptes rendus*, t. CXVI, 1893, p. 755; t. CXVII, 1893, p. 664).

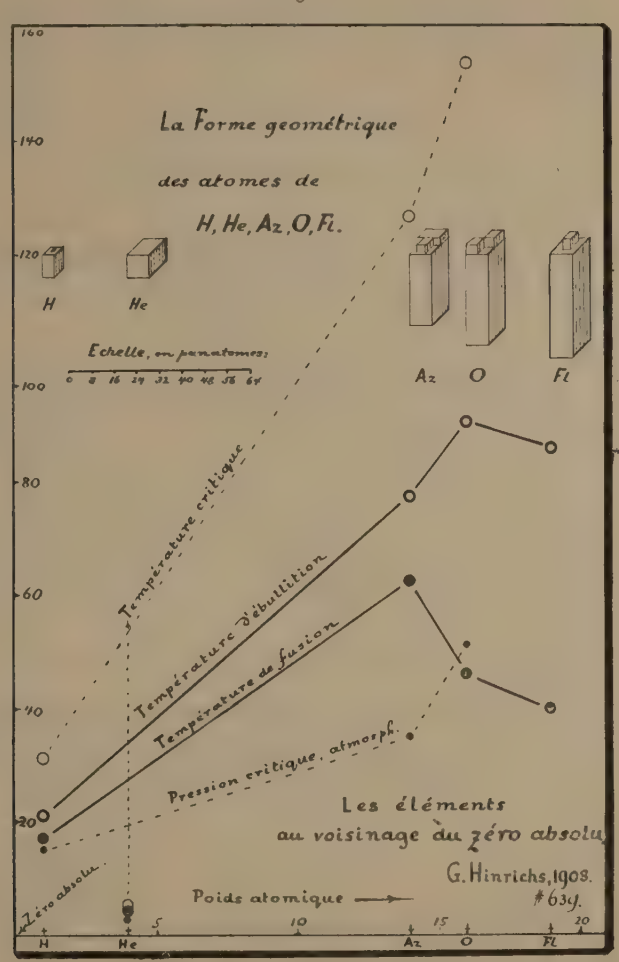
(2) Berthelot insistait sur ce que la chaleur spécifique des polymères est à peu près un multiple de celle des corps non condensés, tandis que la chaleur spécifique est constante pour les corps simples dont les poids atomiques sont multiples les uns des autres. G. L.

(3) En corrigeant l'erreur typographique : liquide.

(4) Voir p. 86 et *fig.* 16 de ma *Microchemical Analysis*; Saint-Louis, 1903.

tablettes donnent $2 \times 32 = 64 = 2^6 = 4^3$, l'*hexaïde double* de $4 = 2^2$ de côté. Ainsi de suite pour les éléments que nous avons nommés les *monades* (*True Atomic Weights*, 1894, p. 216-226).

Fig. 1.



III. *Groupements secondaires* par soudure de ces formes primitives (indiquée déjà dans un pli cacheté déposé en 1891, ouvert en séance le 14 janvier 1907). Un corpuscule 16 (pour O = 16) dominant tous ces groupements donne la limite de ces juxtapositions (voir *Proximate Constituents of the Chemical Elements*; Saint-Louis, 1904, p. 30-47).

IV. *Calcul de la valeur* π, poids atomique du pantogène. Toutes les

déterminations du poids atomique de l'hydrogène (voir *supra*) donnent $H = (128 + 1)$ en unités de pantogène $\pi = 1$; d'où

$$O = 16 \times 128 = 2048 = 2^{11}$$

et

$$C = 12 \times 128 = 1536 = 3 \times 2^{9}.$$

Pour l'hélium on aura

$$He = 4 \times 128 = 512 = 2^{9}.$$

Donc le poids atomique du pantogène est $\frac{1}{128}$ de notre unité absolue, soit 0,007813.

L'excès sur $H = 1$ *de la valeur vraie du poids atomique de l'hydrogène est précisément le poids atomique du pantogène pour* $O = 16$ ou, mieux, pour $C = 12$, diamant.

V. *Précision de cette valeur.* La déviation de la moyenne de Morley est —0,00019 et celle de Noyes est +0,00006; c'est −2 et $+\frac{3}{4}$ *centièmes* de π. Notre valeur théorique est donc plus précise que les meilleures expériences.

VI. On peut, par la même méthode, représenter les corps rigides des éléments Az, O, Fl comme des prismes de base 8×8 et de hauteurs 25, 32 et 37, surmontés par des hexaïdes 4^3 en nombre égal à leur valence chimique (*Programme der Atom-mechanik*, 1867, p. 17). Par la duplication, on peut obtenir d'autres formes pour les mêmes poids atomiques.

VII. Mais pour chaque forme, on peut déterminer par le calcul les valeurs du volume atomique et les températures de fusion et d'ébullition, les dernières étant fonction respectivement des moments d'inertie minima i et maxima I (*Comptes rendus*, t. LXXVI, 1873, p. 1357, 1408, 1592). Pour les gaz, les données critiques de température et de pression offrent encore les moyens de déterminer les dimensions des atomes rigides des éléments (voir les exemples donnés dans les *Comptes rendus*, t. CXII, CXIII, 1891 et t. CXIV, CXV, 1892 et *Prox. constit. chem. Elements*, 1904).

VIII. Les calculs étant faits en unités de poids et de mesure du pantogène, on trouve (*fig.* 1) que les valeurs critiques de l'hélium [où 1 molécule = 1 atome] tombent entièrement en dehors des lignes déterminées pour H, Az, O, Fl [où 1 molécule = 2 atomes].... Cette anomalie est une confirmation... de ce que la forme géométrique de la masse rigide de l'hélium est 8^3, cubique [par duplication], et celle de H, Az, O prismatique.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les phosphures de zinc.* Note de M. **Pierre Jolibois**, présentée par M. H. Le Chatelier.

De nombreux travaux ont été publiés sur les combinaisons du zinc et du phosphore, parmi lesquels il convient de rappeler ceux de Schrötter (1), Vigier (2), Renault (3), Emmerling (4), Hvoslef (5).

Les composés décrits avaient pour formule

$$Zn^3P^2,\quad ZnP,\quad Zn^3P^4,\quad ZnP^2,\quad ZnP^4.$$

Il nous a paru intéressant de reprendre ces travaux en nous limitant à l'étude de l'action directe des corps simples.

Nous avons réussi à préparer de grandes quantités d'un alliage titrant jusqu'à 15 pour 100 de phosphore en versant du zinc fondu sur du phosphore rouge bien sec tassé au fond d'un creuset de terre. On place le tout dans un four Perrot et on le chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeur de phosphore.

En faisant sur un fragment du culot une surface polie, on aperçoit de grands cristaux beaucoup plus durs que le zinc et entourés eux-mêmes de zinc.

Afin d'isoler ce composé, nous avons tenté plusieurs essais qui ont réussi.

On peut volatiliser l'excès de zinc dans le vide à 600°; le phosphure reste dans la nacelle. On obtient le même produit, mais moins pur et souillé d'oxyde (en plus grande quantité, il est vrai), en chauffant le culot primitif au four à vent dans un creuset brasqué au charbon de sucre; le zinc en excès distille.

Une seconde méthode est basée sur la grande solubilité du métal dans le mercure. Ce dernier laisse le phosphure intact; on le lave avec du mercure chaud et l'on en volatilise l'excès dans un courant d'hydrogène à 400°.

Enfin, on peut isoler ce composé par l'action sur les culots concassés de l'acide azotique fumant. En prenant la précaution de refroidir le mélange à 0° et en évitant toute élévation de température, le zinc se dissout beaucoup plus vite que le phosphure.

---

(1) Schrötter, *Wien. Akad. Ber.*, 1849, p. 301.

(2) Vigier, *Bull. Soc. chim.*, 1861, p. 5.

(3) Renault, *Ann. Phys. Chim.*, 4e série, t. IX, p. 162.

(4) Emmerling, *Ber.*, t. XII, 1879, p. 152.

(5) Hvoslef, *Ann. Pharm.*, t. C, p. 99.

Quelle que soit la teneur des culots dont nous sommes partis et quelle que soit la méthode employée, nous sommes toujours parvenus à un composé de formule sensiblement constante.

Analyse du produit séparé par NO^3H :

		Théorie pour Zn^3P^2.
P......................	23,32 pour 100	24,01
Zn......................	76,21 »	75,99

C'est donc le corps décrit par Vigier, Renault, Hvoslef (*loc. cit.*).

La plupart des propriétés importantes de ce corps ont été signalées par les auteurs cités précédemment.

Sa densité a été trouvée égale à 4,55 à 13°.

M. Wallerant, qui, avec une grande bienveillance, a examiné les plus beaux cristaux provenant de nos préparations, a reconnu qu'ils étaient formés d'octaèdres réguliers à escalier dérivés du cube. Il nous a été impossible, soit de fondre ce corps, soit de le dissoudre dans le zinc. En essayant de refondre à l'abri de l'air le culot à 16 pour 100, le zinc seul est devenu liquide et il est resté un squelette de Zn^3P^2 souillé de zinc. Le phosphure Zn^3P^2 distille dans l'hydrogène vers 1100°.

Nous avons examiné en détail l'action des acides. Comme cela a déjà été décrit par Renault (*loc. cit.*), l'acide chlorhydrique étendu ou concentré donne de l'hydrure de phosphore gazeux PH^3. Nous avons analysé le gaz dégagé qui est absorbable par $CuCl^2$ à 0,02 pour 100 près de son volume total et qui est donc très pur.

De plus, le liquide ne contient pas de phosphore après dissolution complète du produit.

La réaction peut donc s'écrire quantitativement

$$Zn^3P^2 + 6HCl = 3ZnCl^2 + 2PH^3.$$

Nous avons vérifié que le volume gazeux correspondait au poids de phosphure traité.

L'acide azotique étendu donne le même gaz dans un état de pureté comparable.

Étude des composés plus phosphorés. — En faisant agir dans le vide la vapeur de phosphore sur ce composé à la température de 400°, on obtient une masse brune non fondue, et la nacelle qui contenait le produit a augmenté de poids. Il est difficile de dépasser ainsi la teneur de 30 pour 100 de phosphore. En traitant ce produit par l'acide chlorhydrique étendu, on obtient une poudre noire dont la composition fut trouvée constante quelle que soit la concentration de l'acide employé, depuis 1 pour 100 jusqu'à 10 pour 100 d'acide concentré pour 100 d'eau.

Les analyses ci-dessous

				Théorie pour ZnP^2.
Zn	52,04	50,1	51,0	51,6
P	47,17	49,6	49,3	48,4

montrent que c'est là le composé décrit par Hvoslef et Renault (*loc. cit.*).

La masse brune trouvée dans la nacelle était donc un mélange de ZnP^2 et de Zn^3P^2, ce dernier n'ayant pas subi l'action du phosphore. Pour le mettre en évidence, nous avons isolé du produit contenu dans la nacelle, au moyen de l'acide nitrique fumant et refroidi à 0°, le composé Zn^3P^2.

Le corps répondant à la formule ZnP^2 n'a pas l'apparence cristalline.

Sa densité est 2,97 à 15°.

Il commence à se dissocier à 500° en phosphore et en P^2Zn^3. A 400°, il ne fixe pas de phosphore; une nacelle qui en contient 349^{mg} ne change de poids, à 1^{mg} près, ni dans le vide, ni dans la vapeur de phosphore à cette température.

De même que pour le précédent composé, nous avons étudié l'action des acides sur le corps ZnP^2. L'action de l'acide azotique a été décrite par Renault. Il reste inaltéré dans l'acide sulfurique concentré. L'action de l'acide chlorhydrique concentré est lente; il se produit dans cette réaction PH^3 pur et de l'hydrure solide P^2H. Nous avons fait l'analyse de ce dernier au moyen du procédé classique décrit par Amat (1).

Le volume d'hydrogène dégagé au cours de cette analyse a été trouvé à 1 pour 100 près égal au volume théorique. Le produit était jaune clair et ne contenait pas de zinc même à l'état de traces.

En résumé, nous avons décrit des méthodes permettant d'obtenir à l'état de pureté les composés Zn^3P^2 et ZnP^2. Dans ces recherches, nous n'avons pu trouver les composés ZnP et Zn^3P^4, qui ne se forment certainement pas par union directe du phosphore et du zinc aux températures indiquées.

L'action de l'acide chlorhydrique concentré sur le phosphure le plus riche nous a fourni un nouveau mode de préparation de l'hydrure de phosphore solide.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'hydrolyse du perchlorure de fer; influence des sels neutres* (2). Note de MM. **G. Malfitano** et **L. Michel**, présentée par M. Roux.

Dans les solutions de $FeCl^3$ additionnées de KCl, quelle que soit la concentration respective des deux sels, les phénomènes caractéristiques de

(1) Amat, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XXIV, 1891, p. 360.

(2) *Comptes rendus*, t. CXLV, p. 185 et 1275; t. CXLVI, p. 338.

l'état colloïdal, l'hétérogénéité optique surtout, apparaissent toujours plus vite et deviennent plus prononcés que dans les solutions de $FeCl^3$ seul.

On porte dans une étuve à 40° des solutions de la composition suivante : $FeCl^3$: 50, $FeCl^3$: 50 + KCl : 100, $FeCl^3$: 50 + KCl : 50, $FeCl^3$: 50 + KCl : 2. Elles deviennent opalescentes respectivement après 96, 48, 24, 16 heures.

Est-ce que $FeCl^3$ se décompose plus rapidement et davantage en présence de KCl?

Dans les graphiques ci-dessous, nous avons indiqué les variations de la conductibilité électrique en fonction du temps à la température de 50° de solutions $FeCl^3$ + KCl comparativement avec celles de $FeCl^3$ seul et au même titre. Pour chacune de ces solutions, la valeur mesurée au début, une fois la température atteinte, a été marquée o et prise comme point de départ.

L'augmentation de la conductivité électrique est due à la formation de HCl dans la réaction $FeCl^3 + nH^2O = Fe(OH)^n Cl^3 - n + nHCl$, et l'on peut ainsi se rendre compte de la vitesse et de l'intensité de l'hydrolyse.

Nous avons pu constater que, lorsque dans les solutions le rapport $FeCl^3$: KCl est supérieur à l'unité, l'augmentation de la conductivité est généralement plus rapide et atteint un niveau plus élevé que dans les solutions de $FeCl^3$ seul et au même titre. Inversement, lorsque ce rapport est inférieur à l'unité, c'est-à-dire la concentration en KCl l'emporte sur celle de $FeCl^3$, l'augmentation, même dans le cas où elle débute plus rapidement, atteint toujours, ensuite, un niveau plus bas.

Dans le Tableau suivant, nous avons indiqué, à côté de la composition des solutions, la valeur de l'augmentation de la conductivité $K.10^{-6}$ mesurée à 18° avant et après chauffage à 100° pendant 15 minutes, et les modifications amenées par le chauffage dans l'aspect des liquides :

	Aussitôt après chauffage.	Après 16 heures.	Après 48 heures.	Aspect des liquides.
$FeCl^3$: 30	16,498	15,868	14,968	Rouge brun, opalescent.
$FeCl^3$: 30 + KCl : 1000	16,682	16,172	15,422	Id.
$FeCl^3$: 30 + KCl : 500.	16,892	16,362	15,602	Rouge jaunâtre, très opalescent.
$FeCl^3$: 30 + KCl : 100.	16,680	16,140	15,480	Id.
$FeCl^3$: 30 + KCl : 50. .	16,910	16,040	15,210	Rouge jaune, opaque.
$FeCl^3$: 30 + KCl : 2. . .	11,250	11,250	11,250	Jaune rougeâtre, précipité.

On voit que l'augmentation de la conductivité et partant la quantité de $FeCl^3$ décomposé est plus grande en présence de KCl, si toutefois ce sel n'est pas à une concentration plus élevée que $FeCl^3$. De plus, la température restant constante à 18°, la conductivité des solutions hydrolysées à 100° tend à diminuer; HCl réagit sur les composés $Fe(OH)^n Cl^{3-n}$, qu'il tend à ramener à l'état de $FeCl^3$. C'est la *rétrogradation* : elle est d'autant plus faible que les mélanges contiennent plus de KCl. Nous savons déjà que, lorsque l'hydrate forme des micelles plus volumineuses, il est moins facilement attaqué par HCl.

L'hydrolyse de $FeCl^3$ en présence de KCl est soit plus active, soit plus lente selon les proportions respectives des deux sels. Quel que soit l'effet sur la marche de l'hydrolyse, l'hydrate tend à former des micelles d'autant plus volumineuses que la quantité de KCl est plus grande. Non seulement l'état de division de la matière colloïdale est affecté, mais aussi sa composition (rapport Fe : Cl) et sa qualité. Dans les solutions où il devrait se former le produit rouge brun très stable, c'est un produit rouge jaunâtre ou même jaune ocreux qui apparaît en présence de doses suffisantes de KCl, et ce colloïde tend à se déposer. Nous nous sommes cependant assurés que KCl n'entre pas dans la composition des micelles et qu'on le retrouve en entier dans le liquide intermicellaire.

Les autres chlorures NaCl, NH^4Cl, $BaCl^2$, $MgCl^2$ se comportent d'une manière analogue, quel que soit le radical positif qu'ils renferment; les variantes qu'on constate peuvent être attribuées à leur différent coefficient de dissociation électrolytique. D'autre part, $HgCl^2$, qu'on peut considérer comme un non-électrolyte, n'a pas d'influence sensible sur la marche de l'hydrolyse, et les changements qu'il amène sont d'un ordre différent.

Nous avons également étudié l'influence de KNO^3, laquelle, *grosso modo*, est comparable à celle des chlorures.

Par contre, les sels dont le radical négatif est polyvalent, K^2SO^4, K^2HPO^4, agissent d'une manière toute différente. Ils entravent toujours l'hydrolyse et à des doses d'autant plus faibles que la température est plus basse. Ce sont, en somme, les mêmes phénomènes que nous avons exposés à propos des acides polyvalents.

En présence de doses croissantes de sels, le nombre d'ions Fe diminue, la formation de $Fe(OH)^3$ est entravée, si toutefois la proportion de sel ajouté n'est pas suffisante à diminuer l'ionisation et, par conséquent, l'activité antagoniste de l'autre produit de l'hydrolyse, l'acide. Cela explique pourquoi, selon la proportion respective des deux sels, l'hydrolyse puisse être des fois activée et d'autres fois ralentie.

Dans tous les cas, le nombre d'ions Fe, centres d'attraction autour desquels vont se grouper les molécules $Fe(OH)^3$, étant moindre, les micelles sont plus volumineuses; par conséquent aussi, l'hydrate est mieux à l'abri de l'action rétroactive de l'acide, et l'hydrolyse peut ainsi se poursuivre. Mais, en présence d'un excès d'anions monovalents ou d'une quantité suffisante d'anions polyvalents, les micelles ne pouvant pas rester dissociées précipitent et d'autres ne peuvent plus se former; la décomposition de $FeCl^3$

est alors arrêtée. Cela explique pourquoi, selon les proportions respectives des deux sels en présence, la quantité de $FeCl^3$ décomposé peut être soit plus grande, soit plus faible.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'aloésol, phénol à fonction complexe préparé à l'aide de certains aloès.* Note de M. **E. Léger**, présentée par M. Armand Gautier.

En ajoutant du chlorate de potassium à la solution des aloès bruts du Cap et de l'Ouganda dans l'acide chlorhydrique concentré, j'ai obtenu un mélange d'aloïnes chlorées et un corps cristallisable en aiguilles anhydres, presque incolores, répondant à la formule $C^{11}H^4Cl^4O^3$ (1).

J'admis d'abord que cette formule est celle d'une oxyméthylnaphtoquinone tétrachlorée. L'étude ultérieure de ce corps m'a montré qu'on ne saurait le ranger parmi les quinones. Un de ses atomes d'oxygène appartenant à un OH phénolique, je le considérerai comme le dérivé tétrachloré d'un phénol encore inconnu auquel je donnerai le nom d'*aloésol*.

L'*aloésol tétrachloré* (2) se sépare facilement des composés qui l'accompagnent en mettant à profit son insolubilité presque complète dans l'alcool chaud; les aloïnes chlorées sont au contraire très solubles dans ce dissolvant. Le produit brut, de couleur rose, est purifié par cristallisation dans l'acide acétique bouillant, après traitement des solutions au noir animal.

L'aloésol tétrachloré est complètement insoluble dans l'eau. Peu soluble dans l'éther, il se dissout mieux dans le toluène, à chaud, et peut cristalliser de ces deux dissolvants. La solution de carbonate de sodium le dissout à chaud; il en est de même de l'ammoniaque à froid, ainsi que des solutions alcalines caustiques étendues. Il se forme, dans ce dernier cas, des combinaisons qu'un excès d'alcali précipite à l'état de masses gélatineuses, formées d'aiguilles microscopiques. Tandis que les solutions acétiques du composé pur sont incolores, les solutions alcalines sont jaunes; par addition de H^2O^2, elles deviennent rouge vineux.

La solution ammoniacale donne avec $BaCl^2$ un précipité jaunâtre d'une combinaison barytique.

L'acide sulfurique dissout, à froid, l'aloésol tétrachloré sans réaction apparente. L'acide nitrique (densité 1,41) l'attaque, à chaud, avec production d'acide oxalique et de

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXLV, p. 1179.

(2) Les analyses des corps décrits dans cette Note seront publiées ailleurs.

quinone perchlorée. Il ne se forme pas d'acide picrique, mais le produit de la réaction prend l'odeur suffocante de la chloropicrine. L'aloésol tétrachloré réduit le nitrate d'argent ammoniacal et le permanganate de potassium.

Si l'on verse de l'acide sulfurique sur un mélange d'aloésol tétrachloré et de bichromate de potassium, une réaction violente se déclare ; il se dégage des vapeurs rouges d'acide chlorochromique ; tout le carbone est transformé en CO^2.

Distillé avec Zn en poudre, l'aloésol tétrachloré ne fournit que des quantités extrêmement faibles d'une huile à odeur d'huile lourde de houille, entraînable par la vapeur d'eau.

L'aloésol tétrachloré obtenu de l'aloès du Cap fond à 267°,7 (corrigé) ; celui qui est donné par l'aloès de l'Ouganda fond à 268°,9 (corrigé); les deux produits sont donc identiques. Chauffé un peu au-dessus de son point de fusion, ce corps se volatilise, puis cristallise à nouveau par condensation des vapeurs.

L'*acétylaloésol tétrachloré* $C^{11}H^3(C^2H^3O)Cl^4O^3$, obtenu à l'aide du chlorure d'acétyle, forme des prismes assez volumineux, anhydres, fusibles à 125° (corrigé), qui conservent une légère teinte jaune. Très soluble dans l'acide acétique bouillant, ce corps cristallise par refroidissement des solutions.

Hydroaloësol bichloré $C^{11}H^8Cl^2O^3$. — Ce composé s'obtient en traitant par le zinc la solution de l'aloésol tétrachloré dans l'acide acétique bouillant. Il y a, non seulement remplacement par 2 H de 2 Cl, mais aussi fixation de deux autres atomes d'hydrogène. L'hydroaloésol bichloré se dépose par refroidissement de la solution acétique. On le purifie dans le même dissolvant. Grains cristallins qui, au microscope, ont l'apparence d'aiguilles incolores, anhydres, fusibles à 275° (corr.), peu solubles dans l'acide acétique froid.

Comme l'aloésol tétrachloré, l'hydroaloésol bichloré se dissout dans l'ammoniaque étendue et dans les alcalis dilués; mais, dans ce cas, les solutions sont incolores. Un excès d'alcali précipite la combinaison sous forme d'aiguilles microscopiques. La solution chaude de carbonate de sodium se comporte de même. L'hydroaloésol bichloré présente plus de stabilité que l'aloésol tétrachloré, lequel perd facilement une partie de son chlore, soit dans les recristallisations, soit par l'action des alcalis étendus. Il ne réduit pas le nitrate d'argent ammoniacal et n'est pas attaqué instantanément par le permanganate de potassium comme il arrive avec l'aloésol tétrachloré.

La combinaison barytique $(C^{11}H^7Cl^2O^3)^2Ba$ prend naissance quand on traite par $BaCl^2$ une solution ammoniacale bouillante d'hydroaloésol bichloré. Elle se dépose sous forme de longues aiguilles incolores, insolubles dans l'eau.

L'hydroaloésol bichloré fournit un dérivé acétylé qui peut être incolore ou coloré en jaune.

L'*acétylhydroaloésol bichloré* $C^{11}H^7(C^2H^3O)Cl^2O^3$ (variété incolore) s'obtient à l'aide de l'anhydride acétique. Belles aiguilles prismatiques, brillantes, anhydres, très solubles dans l'acide acétique et le chloroforme, moins solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau, fusibles à 150°-151° (corrigé) en un liquide incolore, volatilisable sans décomposition apparente. Son poids moléculaire, déterminé par cryoscopie dans $C^2H^4O^2$, a été trouvé égal à 280; calculé 300.

La variété jaune du corps précédent s'obtient avec le chlorure d'acétyle; ses propriétés sont les mêmes que celles du dérivé incolore, le point de fusion est semblable.

L'hydroaloésol bichloré (variété jaune) se prépare en ajoutant à la solution alcoolique chaude du dérivé acétylé jaune la quantité théorique de Na à l'état d'éthylate. La saponification est instantanée; il se forme un volumineux précipité jaune qu'on purifie par cristallisation dans l'acide acétique. Mêmes propriétés que le dérivé incolore.

Constitution de l'aloésol tétrachloré et de l'hydroaloésol bichloré. — L'existence d'un OH phénolique dans ces deux corps est suffisamment démontrée par la propriété qu'ils possèdent de se dissoudre dans les alcalis et de donner des dérivés monoacétylés.

La transformation de l'aloésol tétrachloré en quinone perchlorée grâce à NO^3H permet d'affirmer que ce corps renferme un noyau benzénique, à la fois bichloré et hydroxylé, sur lequel viendrait se fixer, par un ou deux atomes de carbone, le reste $C^5H^2Cl^2O^2$ de la molécule. C'est la décomposition de ce reste par NO^3H qui fournira les 2 Cl nécessaires à la formation de la quinone chlorée, par un mécanisme analogue à celui que j'ai observé dans la transformation du trichlorophénol OH (1) Cl (2.4.6), en perchloroquinone, à l'aide de NO^3H additionné de HCl [1].

Je n'ai pas encore déterminé la nature du reste $C^5H^2Cl^2O^2$, mais l'étude des propriétés de l'aloésol tétrachloré permet d'affirmer que ce reste ne renferme aucune des fonctions suivantes : alcool, acide, anhydride d'acide, éther-oxyde, quinone.

L'hydroaloésol bichloré, qui est un corps neutre comme l'aloésol tétrachloré, ne possède aucune des fonctions précédentes. On ne saurait non plus le considérer comme l'anhydride du composé $C^{11}H^{10}Cl^2O^4$, lequel devrait exister dans les combinaisons métalliques. Le dérivé barytique d'un tel corps renfermerait 16,58 pour 100 de Ba au lieu de 20,67 qui fut trouvé. Je continue ces recherches.

CHIMIE TINCTORIALE. — *Fixation de différents dérivés d'un même colorant et explication de la teinture.* Note de MM. **L. Pelet-Jolivet** et **N. Andersen**, présentée par M. A. Haller.

Dans une Note récente, M. Wild et l'un de nous [2] considèrent les solutions de matières colorantes comme des électrolytes à ions disparates. Si cette hypothèse est fondée, une solution de matière colorante pure, sans

(1) *Comptes rendus*, t. CXLVI, p. 694.
(2) *Comptes rendus*, séance du 19 octobre 1908, p. 683.

addition d'aucun sel ou acide, jouera, en présence de la laine ou d'un adsorbant convenablement choisi, le rôle d'un électrolyte, et la fixation du colorant se réalisera suivant les règles de l'électrisation de contact [1].

Pour étudier cette action des colorants, nous avons préparé quelques dérivés de colorants basiques ou acides; une solution équivalente de chaque composé est ensuite placée en présence d'une même quantité de laine. Nous avons trouvé que le chlorure de safranine teint moins, toutes conditions égales, que le sulfate; celui-ci moins que le phosphate; l'hydrate de safranine donne une teinture comprise entre celles du sulfate et du phosphate.

Pour les colorants acides, le ponceau cristallisé sel de sodium produit des teintures plus claires que celles du ponceau cristallisé sel de magnésium et celui-ci se fixe en quantité plus petite que le sel d'aluminium du même colorant; l'acide du ponceau cristallisé donne une nuance intermédiaire entre celles du ponceau sel de magnésium et le sel d'aluminium.

Il devient maintenant possible de donner une explication rationnelle de la teinture; cette explication confirme d'ailleurs entièrement les vues déjà émises par Freundlich et Loser [2] en ce qui concerne les colorants acides et basiques.

Cas des colorants basiques. — La laine, ou un autre adsorbant convenable, plongée dans l'eau pure, s'électrise négativement; en ajoutant un colorant basique $\overset{+}{\mathrm{B}} - \overset{-}{x}$, où B représente l'ion organique positif et x l'ion inorganique négatif, l'ion inorganique, plus petit ou plus mobile, s'approche davantage de la laine et augmente la charge négative de ce textile.

La laine ainsi chargée adsorbera l'ion organique positif. Cette adsorption se comprend facilement en admettant que le colorant réagit avec la couche d'ions H et OH qui entoure la particule de l'adsorbant. L'ion organique B se combine à l'ion OH en formant la base colorante, l'ion x s'allie à l'ion H pour former un acide qu'on retrouve en totalité dans le bain.

La quantité de colorant fixé est, pour le même ion inorganique, d'autant plus grande que la vitesse de migration de cet ion est plus rapide (action de la température). Pour des ions inorganiques de nature différente, leur action est conforme aux règles de l'électrisation de contact et de coagulation des colloïdes. L'addition d'électrolytes convenablement choisis au bain de teinture produit des effets de même nature.

La base qui teint le textile n'est pas condensée; elle peut être considérée comme fortement attirée dans les couches immédiatement au contact de l'adsorbant; cette attraction diminue avec l'éloignement; la couche la plus éloignée serait en équilibre

---

(1) J. Perrin, *Journal Chim. phys.*, t. II, p. 650, et t. III, p. 80.
(2) *Zeitschrift phys. Chem.*, 1907.

entre la fibre et le bain. Cette hypothèse permettrait d'expliquer le dégorgeage. Une teinture une fois séchée, la solubilité du colorant diminue et la solidité augmente.

Cas des colorants acides. — La laine plongée dans l'eau est négative, mais l'addition du colorant acide $\bar{A} - \overset{+}{m}$, grâce à l'ion inorganique *m* plus petit que le gros ion organique A, renverse la charge électrique de la laine et change son signe. Cette charge positive du textile est toujours plus petite que la charge négative produite par une quantité équivalente de colorant basique, ce qui explique pourquoi la laine, le charbon fixent moins de colorants acides que de colorants basiques. L'ion métallique M agira suivant les règles de l'électrisation de contact et de coagulation des colloïdes; les ions monovalents K, Na ont une action plus faible que les ions bivalents Ca, Ba, etc., et ceux-ci plus faible que les ions plurivalents. Les ions H, comme cela est connu, ne suivent pas la règle de la valence.

L'addition d'électrolytes au bain de teinture produira des effets de même nature; les ions positifs plurivalents ou les ions H + activent la teinture, les ions négatifs la paralysent [1].

Dans la teinture par les colorants acides la molécule entière est adsorbée. On peut prévoir le cas d'un colorant acide en solution très diluée dans lequel la concentration de l'ion inorganique sera si faible, que la laine ne pourra pas changer de signe. Dans ce cas le textile ne se teindra pas; toutefois, la teinture se produira par addition d'un acide au bain ou de tout autre électrolyte contenant des ions positifs.

Les colorants directs pour coton en tant qu'électrolytes (sels de sodium) rentrent dans le cas des colorants acides; ils ne présentent de différence que dans la facilité plus grande avec laquelle ils passent à l'état colloïdal, ce qui leur permet de se fixer sur des textiles dont le pouvoir adsorbant est plus faible. Dans ce cas, au lieu de favoriser la précipitation colloïdale par l'addition d'ions métalliques plurivalents (mordançage, etc.), on la retarde par addition de sulfate de sodium (ions SO^4).

Ce que nous venons de dire de la teinture peut s'appliquer, en partie tout au moins, à l'interprétation des phénomènes de mordançage et de la tannerie.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur l'acide glycocholique.* Note de M. **Maurice Piettre**, présentée par M. Roux.

Depuis les beaux travaux de Strecker sur la bile, peu d'auteurs se sont occupés d'une façon spéciale des acides biliaires au point de vue de la

(1) Pelet et Grand, *Revue mat. col.*, 1907. — Pelet et Andersen, *Comptes rendus*, décembre 1907.

manière de les obtenir, de leur séparation et de leur dégradation moléculaire en acides amidés, glycocolle ou taurine, et en composés ternaires tels que l'acide cholalique.

La plupart des chimistes, Mylius, Latschinoff, Schooten, etc., ont surtout dirigé leurs efforts sur la constitution moléculaire du groupement cholalique cherchant à démontrer la présence de fonctions alcooliques. L'acide cholalique mis en œuvre dans ces travaux était obtenu par l'une des deux méthodes classiques : hydrolyse de la bile en nature ou hydrolyse de l'un ou l'autre des deux acides biliaires (acide glycocholique, acide taurocholique) séparés d'après la méthode de Strecker par l'emploi des acétates neutre et basique de plomb. Nous verrons plus tard que, si ces techniques donnent en gros un produit très voisin (ce qui peut ne dépendre que de la hauteur moléculaire) non azoté, on note cependant des variations assez notables dans ces différentes préparations. Il est donc très intéressant de partir de produits initiaux aussi purs que possible qui permettront leur étude physiologique ou chimique.

I. Dans cette Note, nous étudierons l'acide glycocholique extrait de la bile de porc ou acide hyoglycocholique.

Les vésicules biliaires recueillies aux abattoirs sont vidées de leur contenu quelques heures après. La quantité moyenne de bile, dans ces conditions, est de 9^{cm^3} par organe. Certaines vésicules renferment une boue grisâtre ou le plus souvent jaunâtre, formée de résidus cellulaires ou albumineux et de très fines aiguilles cristallines. Enfin, assez rarement, on ne trouve qu'une masse solide, onctueuse, qui remplit totalement la poche biliaire.

La bile est versée dans une capsule de porcelaine, puis chauffée au bain-marie environ une demi-heure entre 70° et 80°. On agite constamment pour bien mélanger la boue à la partie liquide. Peu à peu la masse devient homogène et l'on obtient une liqueur limpide, d'un beau jaune orangé; la plupart des matières solides se sont dissoutes et il ne reste en suspension que des flocons albumineux qui bientôt se réunissent au fond du récipient. On laisse refroidir, on décante et l'on filtre.

La densité du liquide ainsi obtenu est, en moyenne, $d = 1018$.

On lui ajoute alors goutte à goutte, en agitant très fortement, de la lessive de soude ordinaire. A chaque addition d'alcali, il se fait un trouble blanchâtre qui disparaît bientôt par brassage. On cesse dès que le trouble persiste.

Dans la liqueur apparaissent de très petits flocons soyeux, blanchâtres, qui augmentent rapidement de volume, restent un certain temps en suspension, puis se déposent. L'examen microscopique montre que chaque flocon est formé d'un feutrage très serré de fines aiguilles de glycocholate de soude, flexueuses, agissant fortement sur la lumière polarisée.

On décante les eaux mères; le précipité cristallin est ainsi isolé.

Ce traitement de la bile est renouvelé plusieurs fois, ordinairement cinq à six fois. Chaque nouvelle opération donne une production de substance cristallisée.

Lorsque la densité de la liqueur est devenue $d = 1112$ à $d = 1115$, on n'obtient plus de cristallisation.

Les diverses récoltes de cristaux sont réunies, dissoutes dans un volume convenable d'eau distillée chaude, puis soumises à des cristallisations fractionnées. Dès la troisième opération, on obtient un beau produit parfaitement blanc. Les filtrations doivent être faibles sous faible vide, à cause de la finesse des cristaux; elles exigent l'emploi d'un double filtre en toile et en papier.

Cette méthode donne des rendements excellents. On isole aisément 60 pour 100 de l'acide glycocholique de la bile du porc; avec des soins on peut porter ce rendement à 75 pour 100.

Elle permet d'éviter l'entraînement d'autres acides biliaires, en particulier de l'acide taurocholique, qui se produit toujours avec les procédés devenus classiques à l'acétate de plomb, au perchlorure de fer ou à l'alun, etc.

La physiologie peut ainsi compter sur un corps défini pour étudier une des fonctions les plus importantes de l'organe hépatique, la sécrétion biliaire.

II. On obtient l'acide glycocholique en dissolvant son sel alcalin dans de l'alcool méthylique et versant par petites quantités cette solution dans un grand volume d'eau distillée tiède, additionnée de 10 pour 100 d'acide chlorhydrique pur et constamment agitée.

L'acide précipite en très fines particules qui bientôt se rassemblent en une pâte blanche, molle, se laissant étirer à chaud en longs filaments soyeux.

L'acide glycocholique est une substance blanche, sans odeur, de saveur à peu près nulle quand il est pur; il craque sous la dent en donnant l'impression d'une véritable résine. L'amertume signalée par les auteurs tient à la présence de traces d'acides biliaires et surtout d'acide taurocholique. Il est neutre au tournesol.

Il fond à 150° en se ramollissant.

En solution éthylique, son pouvoir rotatoire spécifique est $\Delta_8 = +4°,57$ pour des concentrations voisines de 4^g et son pouvoir rotatoire moléculaire $= +21°54'$.

III. *Analyse :*

	C.	H.	N (Kjeldahl).	N (Dumas).
I............	68,31	9,37	2,69	2,75
II...........	68,64	9,44	2,72	2,70

correspondant à la formule brute $C^{27}H^{45}NO^6$.

Soumis à l'hydrolyse, les résultats varient suivant les méthodes :

Avec l'acide sulfurique on obtient des chiffres très concordants en glycocolle.

Sur 15^g d'acide glycocholique en solution acétique, au bain d'huile à 135° pendant 10 heures, on a :

Concentrations (SO^4H^2).	10.	20.	30.	50.
Glycocolle	1^g,75	1^g,72	1^g,74	1^g,73

En solution barytique, l'attaque est le plus souvent incomplète.

Dans les eaux, on ne retrouve qu'une faible quantité de glycocolle : 0^g,85, 0^g,80, 0^g,83 dans trois expériences, et l'acide cholalique est mêlé d'acide glycocholique non hydrolysé.

Avec les alcalis caustiques, il ne se produit aucune action à la pression normale ; sous pression l'attaque est complexe et dépasse les limites d'une simple hydrolyse.

IV. Au point de vue biologique nous avons recherché, en collaboration avec M. G. Levêque, le pouvoir toxique du glycocholate de soude.

Chez les animaux supérieurs, la toxicité varie suivant la voie d'introduction.

Pour le cobaye, par exemple, la dose toxique est de 0,14 par 100^g d'animal, après injection intra-péritonéale, et de 0,18 par la voie sous-cutanée.

Les êtres inférieurs sont très sensibles.

Des lymnées (*lymnea palustris* et *limosa*), des planorbes (*planorbis cornua* et *umbellata*) meurent en 3 jours dans une solution à 1,66 pour 1000 de glycocholate de soude.

Des sangsues (*hirudo medicinalis* et *glossiphonia*) sont tuées en 4 jours dans une solution à 5 pour 1000.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur les propriétés colloïdales de l'amidon et sur l'unité de sa constitution.* Note de M. **Eugène Fouard**, présentée par M. Roux.

Dans une Communication précédente [1] j'ai indiqué que l'amidon d'une pseudo-solution à gélification réversible, filtrée à travers une membrane de

---

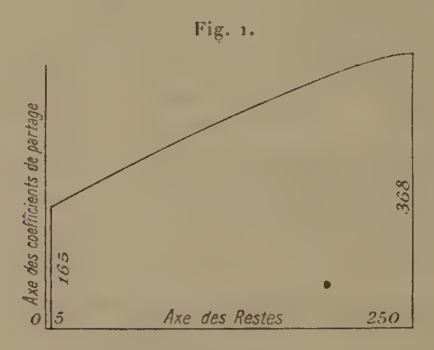
[1] Voir *Comptes rendus*, t. CXLVI, p. 285.

collodion, se divise en deux parties distinctes : l'une extraite à l'état de solution parfaite, l'autre restant immobilisée dans l'état colloïdal.

I. Cette différenciation engendre le problème suivant : les deux fractions isolées réalisent-elles une scission entre divers composants définis, solubles et insolubles, juxtaposés dans l'amidon? Ou bien ne sont-elles que des formes physiquement dissemblables d'une seule et même substance?

Pour préciser ce point, j'ai accompli le fractionnement progressif d'un poids de 250g d'amidon, par filtration aseptique de sa pseudo-solution à 5 pour 100 sur des membranes d'un même collodion type. J'ai mesuré le pouvoir rotatoire spécifique (α_D) de l'amidon dissous et son *coefficient de partage*, fraction en millièmes du taux total de 5g que représente l'extrait

Fig. 1.



pour 100 du filtrat. L'abaissement du rendement des filtres, par suite de la gélification spontanée, nécessite un retour périodique du résidu colloïdal à la fluidité et à la dilution d'origine. Les périodes successives de ce traitement, repérées par les mesures décrites, donnent chacune une ligne de nombres du présent Tableau, et les éléments d'une courbe reliant le poids d'amidon de chaque reste à son coefficient de partage :

Reste colloïdal.	Taux pour 100 du filtrat.	Coefficient de partage.	Valeurs de (α_D).
250g	1g,842	368	184°,3
163,7	1,604	320	184,4
51,3	1,070	214	184,4
21,8	0,865	173	184,3
14,9	0,850	170	184,2
10,1	0,841	168	184,2
5	0,825	165	184,3

S'il existait un résidu fixe insoluble, son coefficient de partage étant nul,

la courbe couperait l'axe des restes; celle de l'expérience ne le rencontre pas, du moins jusqu'à l'extrême limite où elle s'arrête. Cependant, la variation descendante du coefficient de partage montre un état variable de la matière des restes consécutifs, et la constance du nombre (α_D) révèle l'uniformité d'un terme de dissolution du colloïde.

II. L'observation d'une inertie croissante des derniers restes du fractionnement, dans leur gélification spontanée, précise les conclusions précédentes.

On sait que la vitesse de cette transformation dépend de l'acidité minime présente ([1]), vestige des phosphates minéraux de l'amidon. Or, l'exemple type ci-dessous prouve une répartition inégale des acides du colloïde, exprimés en grammes d'acide phosphorique par kilogramme d'amidon de chacune de ses parties, séparées par une membrane de collodion :

Acidités.	Colloïde total.	Filtrat.	Résidu colloïdal.
Au méthylorange	$1^g,40$	$1^g,67$	$0^g,82$
A la phénolphtaléine	$2^g,18$	$2^g,61$	$1^g,90$

L'acidité perdue par la fraction colloïdale, surtout sensible au méthylorange, indicateur de l'acide libre, s'est déversée dans la solution parfaite; donc, elle diminue dans les restes successifs, ainsi que leur coefficient de partage.

Mais l'acidification des phosphates du colloïde n'a été que partielle dans la purification primordiale ([1]), et le dernier reste, presque neutre, contient les sels échappés à la déminéralisation de l'amidon total; le même traitement ([1]), renouvelé sur ce résidu, y fait apparaître, en effet, une double acidité de $1^g,64$ et $2^g,60$ d'acide PO^4H^3 par kilogramme de son amidon, contrôlée par un dosage ultérieur de phosphore dans ses cendres.

Avec le départ des bases, le coefficient de partage du dernier reste se relève de $\frac{165}{1000}$ à $\frac{363}{1000}$, égal à celui du colloïde entier; l'amidon de son filtrat présente toujours le même pouvoir rotatoire et peut reprendre, par le processus connu ([2]), la forme primitive de colloïde gélifiable. Alors disparaît toute distinction entre le dernier reste et l'amidon total, base de l'hypothèse de pluralité. Ainsi s'affirme la conclusion synthétique : *L'amidon est une*

([1]) Voir *Comptes rendus,* t. CXLIV, p. 501.
([2]) Voir *Comptes rendus,* t. CXLVI, p. 978.

espèce chimique unique, susceptible d'une transformation physique, totale et réversible, vers un état de solution parfaite.

Mais de cette démonstration surgit le rôle capital du milieu salin, siège d'une force de liaison dont les ions H^+ sont les antagonistes. L'amidon est donc la forme variable de concrétion d'une seule molécule élémentaire, dépendant de la réaction du plasma ambiant; celle-ci varie sous diverses influences, telles que l'âge de la cellule de localisation, modifiant la perméabilité osmotique de sa membrane; elle produit les divers agrégats moléculaires, de résistance variable, reconnus dans les couches superposées du grain naturel. C'est ce qui explique la multitude des spécifications relatives à l'amidon, différentes avec chaque auteur, différentes avec chaque méthode de désagrégation de cet édifice complexe.

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'Oïdium du Chêne.* Note de M. **Paul Hariot**, présentée par M. Bornet.

J'ai signalé pour la première fois l'*Oïdium* du Chêne en France à la fin de l'année 1907 (*Bulletin de la Société mycologique de France*, 1907, p. 157). Cette année-là il avait fait son apparition vers le mois de juillet sur quelques points seulement, particulièrement dans le Centre, l'Ouest et aux environs de Paris. Depuis on l'a signalé à peu près dans tous les départements. Tardif en 1907, l'*Oïdium* du Chêne a paru en 1908 dès le milieu du mois de mai, environ quatre mois plus tôt que l'année précédente. Tout d'abord localisé dans les taillis d'un an, il a envahi les taillis plus âgés et il n'est pas rare de le rencontrer sur des arbres dont il attaque les feuilles de l'extrémité des rameaux.

Quelle est la cause de l'extension considérable qu'a prise ce parasite? En 1907, l'apparition de l'*Oïdium* du Chêne semble avoir coïncidé dans certaines parties de la France avec des vents prédominants et prolongés de Nord-Est et paraît avoir été favorisée par la sécheresse persistante.

Des plantations faites sur les pentes d'un vallon présentaient cette particularité que le versant ouest avait profondément souffert, tandis que le versant est et le fond du vallon étaient sensiblement moins attaqués. Des observations de ce genre ont été faites dans l'Yonne par M. Fliche et dans la forêt de Compiègne par M. le professeur Mangin. Il est à remarquer que les Erysiphacées ont été particulièrement abondantes en Champagne pendant

les automnes très secs de 1906 et de 1907. Peut-on invoquer la même raison en 1908? Il n'est guère possible de le faire, les conditions climatériques ayant été toutes différentes.

L'*Oïdium* du Chêne a agi de façon désastreuse en 1908 et causé de véritables dégâts dans les taillis de 1 à 4 ans.

Tous les Chênes indigènes peuvent être attaqués, qu'ils aient les feuilles marcescentes: *Quercus pedunculata, sessiliflora* et sa variété *pubescens, Toza, Cerris;* ou le feuillage persistant : *Quercus Ilex, coccifera* (renseignement communiqué par M. Foëx, *Suber* (cultivé dans un parc du département de l'Orne d'après M. Lemée). Mais les diverses espèces ne le sont pas également. Les *Quercus Toza* et *pedunculata* ont tout particulièrement souffert tandis que le *Quercus sessiliflora* a été moins endommagé dans l'ouest de la France, d'après M. Bureau. Les *Quercus coccifera* et *Suber* n'ont été que très peu atteints.

Les Chênes américains ont peu souffert; la plupart du temps ils ont même été épargnés. M. le professeur Mangin a vu, dans le Jura, des exemplaires de *Quercus rubra* absolument indemnes au milieu de Chênes indigènes malades. M. Lapeyrère a fait la même constatation dans les Landes et m'écrivait récemment : *J'ai vainement essayé de propager la maladie sur les Chênes d'Amérique en secouant à plusieurs reprises des branches malades venant des Chênes voisins et je sais une allée où ils alternent avec des Chênes pédonculés qui sont tous très fortement atteints.*

Quelle est l'origine de l'*Oïdium* du Chêne? Faut-il croire à une importation comme pour l'*Oïdium* de la Vigne ou pour celui de l'*Evonymus Japonicus?* C'est l'opinion exprimée avec réserve toutefois par M. Gard qui, en juillet 1908, a publié une Note intéressante sur ce redoutable parasite; par MM. Griffon et Maublanc (août 1908). L'immunité à peu près absolue dont jouissent les Chênes américains plantés en France ne me semble pas corroborer cette opinion.

D'ailleurs, la présence de l'*Oïdium* du Chêne en France est-elle bien nouvelle? Des naturalistes dignes de foi m'ont affirmé que ce champignon avait déjà été observé il y a un certain nombre d'années, mais toujours en petite quantité.

L'*Oïdium* du Chêne doit être rapporté à l'*Oïdium quercinum* Thümen, signalé dans le Portugal sur le *Quercus racemosa*. Jusqu'ici on n'en a pas encore vu les périthèces.

On a signalé sur les Chênes des Érysiphacées appartenant aux genres *Phyllactinia* et *Microsphæra*. Le genre *Phyllactinia* doit être écarté, comme pouvant produire l'*Oïdium* du Chêne, en raison même des caractères tout spéciaux que présentent ses conidies. C'est à lui qu'il faut rapporter l'*Ery-*

siphe Quercus Mérat [1] et, d'après Léveillé (*Ann. des Sciences natur.*, 1851, t. XV, p. 148), l'*E. Ilicis* Cast. et l'*E. Roboris* Gachet, dont j'ai pu voir des échantillons authentiques.

Reste le genre *Microsphæra*. Aux États-Unis, on rencontre assez fréquemment sur les Chênes les *M. quercina, densissima* et *abbreviata* que M. Salmon, monographe des Érysiphacées, a réunis au *M. Alni*. Ce dernier paraît être fort rare en Europe sur le Chêne. Je ne l'ai encore vu que des environs de Genève.

En 1907 j'ai émis l'hypothèse (*Bull. Soc. mycol. de France, loc. cit.*) que l'*Oïdium* du Chêne pouvait être considéré comme la forme conidienne du *Microsphæra Alni*. Mais, tant que la forme parfaite n'aura pas été rencontrée, il n'y aura que supposition et il sera impossible de se prononcer avec certitude.

Je signalerai, en terminant, la présence d'un *Oïdium*, qui me semble identique, sur le Hêtre. M. le professeur Mangin l'a rapporté du Jura et M. Lemée me l'a envoyé des environ d'Alençon.

PALÉONTOLOGIE. — *Découverte de la houille à Madagascar par le capitaine Colcanap*. Note de M. **Marcellin Boule**, présentée par M. Albert Gaudry.

Le 2 mars 1908 j'ai eu l'honneur d'exposer à l'Académie les premiers résultats des recherches paléontologiques effectuées, dans les terrains de base de la série sédimentaire du sud-ouest de Madagascar, par un correspondant du Muséum, M. le capitaine Colcanap.

L'étude d'un petit Reptile fossile apparenté aux formes permiennes du continent européen et d'une empreinte de feuille de *Glossopteris* m'avait permis alors d'affirmer l'existence, plusieurs fois discutée, de terrains primaires à Madagascar. J'ajoutais : « Comme l'ensemble de la formation est d'origine continentale, qu'on y observe des débris d'une antique végétation, on peut espérer y trouver des amas de combustibles comme ceux de l'Afrique du Sud. Le problème de la houille, si important pour notre grande colonie, où

---

[1] La description donnée par Mérat est aussi peu précise que possible : *granules noirs, sphériques, distants, un peu comprimés au sommet, sans apparence de* capillitium *à la base* (Mérat, *Revue de la Flore parisienne*, 1843, p. 459).

il n'a guère occasionné jusqu'à présent que des déboires, se pose cette fois d'une façon rationnelle. »

Je suis aujourd'hui en mesure, grâce aux nouvelles recherches faites à ma demande par M. Colcanap, d'annoncer à l'Académie la découverte de couches de houille de $0^m,30$ à $0^m,50$ d'épaisseur à leurs affleurements. Ces couches font partie d'un système détritique occupant le bassin du haut Onilahy (Mangoky), aux environs de Bénénitra. Notre savant et dévoué correspondant m'a adressé une Carte géologique de la région. Il confirme l'analogie des dépôts de Madagascar avec ceux de l'Afrique australe : c'est ainsi qu'il existe, près de Bénénitra, des conglomérats de base, avec des blocs énormes identiques à ceux décrits par Molengraaf dans le Transvaal. M. Colcanap m'annonce en outre l'envoi d'une caisse d'échantillons du combustible découvert par lui, ainsi que de nouveaux fossiles recueillis dans les couches voisines. L'importance de cette découverte peut être considérable pour l'avenir économique de Madagascar.

Pour le moment, l'Académie me permettra d'insister sur le fait que cette découverte pratique n'est que la conséquence logique d'une série de données dues à la Paléontologie, que l'on considère trop souvent comme une science purement spéculative.

M. L. **Thouveny** adresse une Note intitulée : *Formules et applications relatives au vol à voile.*

(Renvoi à la Commission d'Aéronautique.)

A 4 heures un quart l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Rapport fait, au nom de la Commission de la télégraphie sans fil de l'Académie des Sciences, par M. **Bouquet de la Grye.**

Depuis la découverte des ondes hertziennes et des moyens de les utiliser, l'envoi des dépêches par la télégraphie sans fil a fait de tels progrès que des signaux sont échangés journellement entre le Canada et l'Islande, entre la tour Eiffel et le Maroc.

Ces progrès ont suscité de vastes espoirs et il était naturel qu'on ait songé à envoyer aux navires en mer l'heure d'un premier méridien pour fixer la longitude de leur position.

Cette question de la détermination des longitudes en mer est en effet des plus importantes; elle est liée directement à la sécurité de la navigation.

Aussi a-t-on essayé de la résoudre de plusieurs manières et tout d'abord par l'observation des phénomènes astronomiques.

Si l'on note par exemple l'occultation d'une étoile par le bord de la Lune ou la distance de ce bord à celui du Soleil en notant l'heure du lieu de ces observations, en regardant ensuite dans les éphémérides astronomiques l'heure à laquelle correspond cette distance ou cette occultation dans le lieu où a été calculée l'éphéméride, la différence des heures donne celle des méridiens.

Les distances lunaires en mer, les culminations à terre, en plus des occultations, ont été longtemps les seuls procédés indiqués pour avoir un des éléments d'une position sur le globe terrestre, et pendant deux siècles les astronomes se sont ingéniés pour en augmenter l'exactitude.

Plus tard, c'est-à-dire au commencement du XVIIIe siècle, des perfectionnements dans la marche des montres marines, auxquels s'intéressa directement l'Académie des Sciences, fournirent un nouveau moyen d'avoir les longitudes, en permettant, toutes corrections faites, de conserver à bord pendant un certain temps l'heure d'un premier méridien.

Aujourd'hui, c'est l'unique moyen d'avoir la longitude en mer, les distances lunaires ayant cessé d'être publiées dans notre *Connaissance des Temps* et dans les autres grands éphémérides.

C'est ici que peut intervenir très utilement la télégraphie sans fil.

Déjà, en 1903, M. Augustin Normand proposait de placer près des grands ports des stations chargées d'envoyer l'heure aux navires en mer, procédé qui a été indiqué à nouveau au commencement de cette année par notre confrère M. Guyou, au Bureau des Longitudes.

M. Normand, en 1903, ne pensait pas qu'on pût envoyer des signaux à une distance supérieure à 300 milles. M. Guyou savait, par les expériences faites avec Casablanca, que cette distance pourrait être portée à 1000 milles marins, mais même avec une telle distance, pour couvrir l'étendue des mers, comme le font les phares sur nos côtes, il faudrait installer une trentaine de stations, et pour qu'elles puissent donner la même heure méridienne, elles devraient être accompagnées de trente observatoires avec la presque certitude d'une confusion dans les signaux.

Il en serait tout autrement si une seule station pouvait rayonner sur tout le globe, et les essais faits à la tour Eiffel, s'ils n'assurent pas un tel résultat, semblent mettre sur la voie de son accomplissement.

Si, en effet, avec une antenne de 300^m de hauteur, on a pu lancer des signaux à une distance de 1000 milles, à laquelle ne pourra-t-on arriver si la hauteur est décuplée? L'amiral Gaschard pense pouvoir, de la tour Eiffel, couvrir tout l'océan Atlantique. M. Becquerel estimait, de son côté, qu'une station mondiale était admissible. N'y a-t-il donc pas utilité à poursuivre des essais en commençant par la tour Eiffel et d'essayer d'envoyer de ce premier poste des signaux au Sénégal, puis aux rivières du Sud, au Gabon et enfin à Tananarive?

Nous disons *envoyer* et non pas *recevoir*, car ces ondes auraient une énergie qui manquerait au retour. Si les appareils d'envoi sont très coûteux, il en est autrement de ceux de réception.

L'émission de ces signaux précédés d'un avertissement serait fait à minuit, heure à laquelle la transmission est la plus facile et elle consisterait en cinq tops espacés d'une seconde de temps.

En ce qui concerne l'approximation de la longitude en mer, elle ne pourrait dépasser celle de l'heure observée à bord, c'est-à-dire 3 secondes de temps, ce qui serait suffisant pour les besoins de la navigation, mais à terre ces tops pourraient être reçus dans des observatoires de fortune, et comme ils pourraient être répétés, on arriverait à une approximation de $\frac{1}{10}$ de seconde qui est, pour les longues distances, supérieure à ce qu'on obtient avec la télégraphie ordinaire.

La Commission de l'Académie avait, dans une première séance, demandé l'avis du Bureau des Longitudes qui, tout d'abord, avait discuté l'emploi des ondes hertziennes. Cet avis a été ainsi exprimé : « Le Bureau émet l'avis qu'un service de signaux horaires soit installé à titre d'expérience le plus tôt possible à la tour Eiffel dans le but de servir à la détermination des longitudes. »

La Commission de l'Académie adhère à ce vœu et demande qu'il soit transmis aux ministères de la Marine et de la Guerre, tous deux intéressés à cette question.

Notons que le dernier Congrès géographique, tenu récemment à Genève, avait adhéré d'avance à ce vœu.

La Section d'Anatomie et de Physiologie, par l'organe de M. *Edmond Perrier*, représentant son doyen empêché, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par suite du décès de M. *A. Giard* :

En première ligne, par ordre alphabétique . . .	MM. **Henneguy.** **Marchal.**
En deuxième ligne, par ordre alphabétique . . .	MM. **Houssay.** **L. Joubin.**
En troisième ligne, par ordre alphabétique . . .	MM. **Caullery.** **Gravier.** **Charles Janet.** **Mesnil.** **Pizon.** **Trouessart.**

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu dans la prochaine séance.

La séance est levée à 5 heures et demie.

Ph. v. T.

ERRATA.

(Séance du 21 septembre 1908.)

Note de M. *Carl Störmer*, Sur une forme particulière à laquelle on peut réduire les équations différentielles des trajectoires des corpuscules électrisés dans un champ magnétique :

Page 528, ligne 7 en remontant, *au lieu de* $V = \text{const.}$ et $W = \text{const.}$, *lisez* $U = \text{const.}$ et $W = \text{const.}$

Page 530, ligne 2, *au lieu de* $T(q_2, q_3) = 0$, *lisez* $F(q_2, q_3) = 0$.